

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Геворгян Кнарлик Перчовны

на тему: «**Каталитическое окисление серосодержащих соединений
нефтяного происхождения с использованием гипохлорита натрия**»

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Актуальность избранной темы диссертационного исследования определяется необходимостью совершенствования существующих методов и подходов к обессериванию углеводородного сырья и топливных фракций нефтепродуктов, поскольку в настоящее время наблюдается непрерывное ужесточение экологических стандартов с одновременным ухудшением качества добываемой нефти и повышением количества сернистых соединений в ее составе из-за истощения запасов лёгких малосернистых нефтей, для переработки которых задача обессеривания приобретает критическое значение. Сероорганические соединения нефти представлены меркаптанами, сульфидами, дисульфидами, тиофенами, бензотиофенами и дибензотиофенами, общее содержание которых варьируется от сотен до десятков тысяч ppm, неравномерно распределено по фракциям и зависит от региона нефтедобычи. Промышленным способом удаления серы в настоящее время является каталитическое гидрирование соединений серы при довольно высоких температурах (250-380°C) и давлениях 30–80 бар. Несмотря на высокую степень гидрирования простых соединений (тиолы, сульфиды, дисульфиды) в данном процессе, дибензотиофен и его алкилзамещённые производные вступают в реакцию с гораздо меньшей эффективностью, что существенно сказывается на глубине обессеривания при высоком содержании указанных в составе исходного сырья. Кроме того, такой подход к превращению серосодержащих соединений требует высоких энергозатрат и капитальных и операционных расходов, а также высоких расходов молекулярного водорода, что делает метод нерентабельным для

нефтеперерабатывающих заводов малой и средней мощности. В качестве альтернативы гидрообессериванию для превращения серосодержащих соединений перспективным представляется окислительное обессеривание, являющее собой двухстадийный процесс превращения сернистых соединений в полярные сульфоны с последующей экстракцией, реализующееся без применения водорода в качестве сорреагента в довольно мягких условиях. Гипохлорит натрия в отличие от прочих окислителей отличается высокой окислительной активностью в отношении превращения сернистых соединений уже при комнатной температуре без катализатора, низкой стоимостью и возможностью его электрохимической регенерации с повторным вовлечением в процесс, при этом имеет достаточно высокую эффективность взаимодействия с труднодоступными соединениями в составе сырья с высоким начальным содержанием серы. Изучение влияния способа формирования каталитической системы, в присутствии которой превращение серосодержащих соединений происходит с максимальной эффективностью, а также установление взаимосвязи строения и свойств разрабатываемых катализаторов на селективность протекания реакций превращения различных серосодержащих соединений является основным направлением работы и определяет **научную новизну диссертационного исследования**. На основании большой экспериментальной работы по синтезу и испытаниям каталитических систем с различными металлами и методам их введения в состав активного комплекса автором впервые установлен оптимальный состав каталитической системы на основе молибдена, вольфрама и ванадия, определены условия ее синтеза и эффективного использования в окислительном обессеривании с использованием гипохлорита натрия в качестве окисляющего агента. Проведенные испытания разработанных катализаторов убедительно продемонстрировали их преимущества перед аналогичными системами, связанные в первую очередь с высокой устойчивостью в условиях процесса и возможностью их использования в условиях рецикла при условии регенерации, заключающейся в отмывку

каталитической системы от продуктов реакции, представляющей собой простую обработку катализатора растворителем без термического воздействия и применения высокостоящих реагентов. Предложен оригинальный способ повышения эффективности катализатора за счет применения в качестве способа формирования контакта метода получения карбидной формы активного металла с последующим формированием оксидной пленки металла контролируемой толщины, что способствует стабилизации металлсодержащей фазы каталитической системы и позволяет устранить негативное влияние воздействия гипохлорита натрия на деградацию каталитической системы.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется как необходимостью развития фундаментальных представлений о взаимосвязи строения и механизме действия металлсодержащих систем на протекание реакций превращения органических серосодержащих соединений нефти в относительно нейтральные соединения при одновременном их извлечении из нефтяного сырья и нефтепродуктов, так и необходимостью развития прикладного значения процессов альтернативных путей извлечения серы из нефти и топлив, полученных на ее основе.

На основе коммерчески доступных компонентов (метаванадата аммония) был разработан процесс селективного превращения серосодержащих соединений нефти и нефтепродуктов в нейтральные соединения.

Достоверность полученных автором результатов подтверждается использованием современных физико-химических методов исследования свойств катализаторов (РФА, РФЭС, РФЛА, ИК-Фурье-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция N_2 , СЭМ, ПЭМ, ТГА, хемосорбция H_2 , КР-спектроскопия) и продуктов окислительного обессеривания (ГХ и ГХ-МС, ИК-Фурье-спектроскопия, РФЛА). Обработка полученных экспериментальных данных проведена на требуемом квалифицированном уровне. Публикации материалов работы в журналах и доклады на научных

конференциях свидетельствуют о надежности полученных данных и их значимости.

Диссертационная работа хорошо структурирована и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результаты и их обсуждение, заключение и списка литературы, включающего 219 наименований. Работа изложена на 156 страницах, содержит 87 рисунков и 29 таблиц.

Во введении обоснована актуальность работы по изучению окислительного обессеривания нефти и нефтепродуктов в присутствии катализаторов, поставлены цель и задачи исследования, представлена научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, обозначен личный вклад автора в работу.

В литературном обзоре освещены способы безводородной очистки нефтяного сырья и модельных смесей, показана необходимость повышения эффективности процесса для увеличения глубины обессеривания и снижения затрат, проведен сравнительный анализ альтернативных подходов к извлечению серы. В ходе изучения современного состояния проблемы потенциального промышленного внедрения методов, альтернативных каталитическому гидрированию, был обоснован выбор окислительного обессеривания гипохлоритом натрия как доступного метода, позволяющего осуществлять процесс в мягких условиях, и показана необходимость разработки новых каталитических систем на основе оксидов переходных металлов, устойчивых к воздействию щелочной среды.

В экспериментальной части приводится описание методик и реактивов, использованных для формирования каталитических систем и приготовления модельных смесей с серосодержащими соединениями. Перечислены все методы исследования физико-химических свойств образцов, а также определения качественного и количественного состава продуктов реакции. Представлены схемы синтеза катализаторов и методики проведения

окислительного обессеривания модельных смесей и реального сырья. Также в разделе приведено описание метода определения остаточного содержания серы и степени превращения серосодержащих субстратов.

Глава обсуждения результатов, включающая четыре основных раздела, посвящена полученным в ходе исследования закономерностям протекания целевой реакции обессеривания в присутствии предлагаемых каталитических систем. Несомненной заслугой автора является большой объем проделанной синтетической работы, позволившей разработать оптимальный метод формирования каталитических систем для последующего повышения их эффективности и определения наиболее активного металла в составе контакта. **В первой части** была проведена оценка активности амфифильных молибденсодержащих катализаторов, способных концентрироваться на границе раздела фаз водного раствора окислителя и органической серосодержащей фазы. Показана высокая эффективность молибдена в качестве активного металла: конверсия серосодержащих соединений в модельных смесях достигала 100%. Автором была проведена оптимизация условий процесса каталитического обессеривания, а также проведена оценка возможности конкурентного обессеривания толуола, ксилола, нафталина и декалина, в ходе которой была показана высокая селективность процесса и избирательное действие каталитической системы именно на серосодержащие соединения. При помощи физико-химических методов анализа установлено, что высокая эффективность разработанного молибденсодержащего катализатора обусловлена синергетическим эффектом гептамолибдат-аниона, который выступает в качестве активного центра, и аммонийного катиона, выполняющего роль фазового переносчика. Решение проблемы выделения и регенерации амфифильных каталитических систем было проведено **во второй части**, где в качестве контактов были изучены гетерогенные катализаторы с молибденом, вольфрамом и ванадием. Окисление модельных смесей в присутствии контактов, содержащих в качестве активного металла Mo или V, позволило осуществить превращение

дибензотиофена с конверсией выше 90% при исходных концентрациях серы в интервале 500 – 2000 ppm. Окислительная способность катализаторов в отношении метилдибензотиофена, диметилдибензотиофена и бензотиофена была не столь значительной, однако во всех случаях превышала 60%. Введение метильных заместителей в структуру дибензотиофена также приводило к существенному снижению конверсии. На основании комплекса физико-химических исследований установлено, что ванадиевый катализатор обладает высокой стабильностью при многократном использовании, в отличие от молибденсодержащей системы, подверженной значительному выщелачиванию активной фазы. Решение проблемы миграции активного металла с поверхности катализатора в реакционную среду была решена автором **в третьей части**, в которой изучена возможность стабилизации каталитических систем путем формирования катализатора в карбидной форме активного металла, покрытого оксидной пленкой, выполняющей роль защитной фазы, не подверженной процессу выщелачивания. Установлено, что применение микроволнового метода для синтеза вольфрамовых катализаторов позволяет сформировать системы с высокой каталитической активностью оксидов переходных металлов и высокой химической стабильностью полученных контактов: конверсия дибензотиофена в присутствии предложенного катализатора была близка к 100% на протяжении 8 циклов использования системы. **В четвертой части** обсуждения полученных результатов было проведено исследование активности предложенной каталитической системы на основе ванадия в отношении превращения сернистых соединений в составе прямогонной дизельной фракции с содержанием серы около 10000 ppm. Двухстадийный процесс (окисление + экстракция метанолом) в присутствии катализатора позволил снизить содержание серы до 3030 ppm. Это подтверждает высокую устойчивость ванадиевого катализатора к выщелачиванию в условиях избытка окислителя. Наиболее стабильным катализатором (карбидом ванадия с контролируемой толщиной оксидной пленки на поверхности) очистка фракции происходила со

снижением содержания серы от 10700 до 2140 ppm за 60 мин со степенью обессеривания 80%. По данным метода ГХ-МС использование разработанной каталитической системы предотвращает образование нежелательных хлорорганических соединений, которые фиксируются при окислении без катализатора, что указывает на одновременное ускорение реакции и повышение ее селективности окисления серосодержащих соединений с одновременным подавлением побочного хлорирования углеводородной матрицы.

Заключительный раздел содержит основные результаты и выводы диссертационной работы. Автором с применением современных физико-химических методов анализа установлены структурные особенности и свойства молибден, вольфрам и ванадийсодержащих катализаторов в окислении модельных серосодержащих субстратов гипохлоритом натрия. Найдены причины дезактивации катализаторов и предложены методы их устранения.

Научные положения, выводы и практические рекомендации, обозначенные в диссертации, достаточно обоснованы.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают материал диссертации.

Однако следует отметить некоторые недостатки работы и изложения материала диссертации.

1. Актуальность работы обоснована большой глубиной извлечения серы из нефти и продуктов ее переработки путем окислительного обессеривания с применением гипохлорита натрия, однако достигаемое в присутствии самых эффективных каталитических систем понижение содержания серы в составе прямогонной дизельной фракции составило от 10700 до 2140 ppm, однако по существующим стандартам этот показатель не должен превышать 10 ppm. Было бы полезно оценить возможность повторного каталитического обессеривания и оценить активность катализатора в процессе рецикла обессериваемого сырья.

2. Предложенная схема образования активного комплекса пероксида ванадия не учитывает координации гипохлорита натрия на нем для объяснения механизма образования каталитически активного соединения оксида металла и формирования хлорида натрия в качестве продукта реакции.

3. Автору удалось добиться увеличения эффективности и стабильности разработанного им катализатора путем подбора метода формирования активной фазы контакта и условий его активации. Однако эти достижения выглядели бы убедительнее в сравнении с известными данными, в том числе предполагаемыми использованными металлами, примененными для сероочистки не модельных смесей, а реальных фракций нефтепродуктов.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на высокую оценку полученных соискателем результатов, а возникающие вопросы обусловлены научной и практической важностью работы, выходящей за рамки данного исследования. Полученные результаты создают предпосылки для создания новой технологии окислительного обессеривания нефти и нефтепродуктов и определяют дальнейшие шаги в развитии этого направления.

Диссертация Геворгян Кнарик Перчовны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены задачи по разработке эффективных катализаторов окисления серосодержащих соединений гипохлоритом натрия, имеющие важное значение для нефтехимии.

Диссертация «Каталитическое окисление серосодержащих соединений нефтяного происхождения с использованием гипохлорита натрия» Геворгян Кнарик Перчовны отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова. Диссертационное исследование оформлено согласно требованиям Положения

о совете по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова.

Таким образом, соискатель Геворгян Кнарик Перчовна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

старший научный сотрудник лаборатории № 2 Химии нефти и нефтехимического синтеза Отдела нефтепереработки и нефтегазохимии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Дементьева Оксана Сергеевна

подпись

15.04.2026

Контактные данные:

Тел.: +7 (495) 647-59-27; e-mail: dementyeva@ips.ac.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.13 – Нефтехимия

Адрес места работы: 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук.

Тел.: +7 (495) 647-59-27; e-mail: dementyeva@ips.ac.ru

Подпись сотрудника ИНХС РАН к.х.н. Дементьева О.С. удостоверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н. *подпись, печать* Костина Ю.В.