

ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук

Геворгян Кнарик Перчовны

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

по специальности 1.4.12. Нефтехимия

Рациональное использование природных ресурсов и повышение качества используемых товарных нефтепродуктов являются важнейшими проблемами в области энергетики и экологии. Одним из ключевых направлений защиты окружающей среды является снижение негативного воздействия растущего объема использования моторных топлив. Современные стандарты предъявляют жёсткие требования к содержанию серы в топливах, что стимулирует поиск новых решений, выходящих за рамки традиционной гидроочистки. Окислительное обессеривание рассматривается как перспективный способ очистки нефтепродуктов от соединений серы, который может служить альтернативой или дополнять существующие методы. Данная работа направлена на поиск оптимальных условий синтеза и, что особенно важно, применения новых каталитических систем, эффективных в окислении серосодержащих соединений гипохлоритом натрия. **Актуальность** диссертационной работы определяется необходимостью совершенствовать и разрабатывать новые технологии, направленные на повышение качества продуктов переработки нефтяного сырья. Однако отсутствие эффективных катализаторов, адаптированных к специфике использования гипохлорита натрия в качестве окислителя, и технологического регламента проведения процесса сдерживают его промышленную реализацию. Поэтому разработка новых каталитических систем из доступных прекурсоров, активных, селективных и стабильных в условиях процесса, представляется своевременной задачей. Ее решение возможно только на базе установления взаимосвязи строения и свойств разрабатываемых катализаторов и знания

основных закономерностей селективного окисления серосодержащих соединений. Это является основным направлением работы и определяет **научную новизну диссертационного исследования**. Важно отметить, что в качестве окислителя в данной работе предложено использовать гипохлорит натрия, гораздо менее изученный по сравнению с традиционными перекисными окислителями. На основании огромной экспериментальной работы по синтезу и испытаниям трех типов Mo, W и V катализаторов автором впервые предложены оптимальные каталитические системы на основе ванадия и определены условия их эффективного использования в окислительном обессеривании. Важно отметить, что ресурсные испытания проведены не только на модельных смесях разного состава, но и на реальном нефтяном сырье. Достигнутые показатели по содержанию серы в дизельных фракциях убедительно продемонстрировали преимущества разработанных в работе ванадиевых катализаторов, связанные, в первую очередь, с их устойчивостью в условиях процесса. Предложен оригинальный способ активации карбида ванадия путем контролируемого окисления поверхностного слоя, что позволило многократно повысить его эффективность. Важным достоинством разработанных систем является селективность окисления по отношению к серосодержащим соединениям. Опыты с конкурентными смесями, содержащими дополнительно углеводороды, показали, что в выбранных условиях незамещенные углеводороды практически не окисляются. Кроме того, важно, что в процессе не образуются токсичные хлорированные углеводороды. Эти результаты обуславливают **теоретическую и практическую значимость работы**. Развитие фундаментальных представлений о взаимосвязи строения и механизме действия каталитических систем на основе оксидов и карбидов Mo, W, V в реакциях селективного окисления серопроизводных представляется чрезвычайно важным в силу масштаба стоящих прикладных задач. В оптимальных условиях активированный ванадиевый катализатор обеспечивает 80% степень сероочистки и сохраняет высокую активность в течение 8 циклов, что

превосходит характеристики для других синтезированных в работе образцов и известных аналогов. Результаты анализа структурных и физико-химических свойств катализаторов могут быть полезны для прогнозирования их свойств в окислительных процессах других типов. Таким образом, представленная работа является шагом на пути решения задачи создания новой технологии окислительного обессеривания нефтяного сырья.

Достоверность полученных автором экспериментальных данных подтверждается использованием большого набора современных физико-химических методов исследования, таких как СЭМ, ПЭМ, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция N_2 , ТПВ- H_2 и др., а также согласованностью результатов, полученных разными методами, между собой и с известными данными. Обработка полученных результатов проведена на требуемом квалифицированном уровне. Публикации материалов работы в журналах и доклады на научных конференциях свидетельствуют о надежности результатов проведенных исследований и их значимости.

Диссертационная работа хорошо структурирована и состоит из введения, трех глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов), заключения и списка литературы, включающего 219 наименования. Работа изложена на 156 страницах, содержит 87 рисунков и 29 таблиц.

Во **введении** показана актуальность работы по разработке технологии получения низкосернистых топлив с использованием мало изученного окислителя $NaClO$ и ряда новых катализаторов на основе Mo , W и V , поставлены цель и задачи исследования, обоснована научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, описаны методология и методы исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, обозначен личный вклад автора в работу.

В **первой главе** приведен подробный литературный обзор, включающий 2 основных раздела и выводы. В первом разделе рассмотрены существующие безводородные способы очистки нефтяного сырья от соединений серы,

включая методы экстракционного, адсорбционного и био-обессеривания и алкилирование. Проанализированы их достоинства и недостатки. Второй раздел целиком посвящен окислительному обессериванию, в нем сопоставлены характеристики существующих гомогенных и гетерогенных катализаторов процесса, а также используемых окислителей. Наряду с каталитическим процессом проанализированы возможности ультразвукового обессеривания, фотокаталитического и электрохимического окисления. Следует отметить логичность построения хорошо иллюстрированного литературного обзора, что, впрочем, относится и к представленной работе в целом. Каждый раздел литературного обзора содержит статистический анализ публикаций в выбранном направлении. Резкий рост количества публикаций по окислительному обессериванию за последние 10 лет свидетельствует об актуальности проблемы. На основании литературного обзора сделан обоснованный вывод о необходимости разработки эффективных и селективных катализаторов окислительного обессеривания с использованием гипохлорита натрия, устойчивых в условиях процесса.

Во **второй главе** приводится описание методик и прекурсоров, использованных для получения каталитических систем и реакционных смесей. Перечислены методы исследования физико-химических свойств образцов, проведения каталитических испытаний, анализа остаточного содержания серы и определения состава продуктов реакции. Указано оборудование, используемое в работе. Все методики хорошо описаны и иллюстрированы подробными схемами. Следует отметить тщательно продуманную постановку экспериментов с анализом всех факторов, влияющих на результаты исследования. Для проверки возможности нежелательного хлорирования углеводородов приготовлены и использованы в каталитических испытаниях «конкурентные» модельные смеси с включением углеводородов. Также это относится к учету возможности разложения и агрегации гипохлорита натрия в условиях реакции и к анализу влияния скорости перемешивания на эффективность процесса, поскольку изучается сложная многокомпонентная

система. Очень важно, что эксперименты проведены в широком диапазоне условий как по составу катализаторов, так и смесей, с учетом специфики как модельных, так и реальных топливных систем. Заслуживают внимания опыты по ресурсным испытаниям каталитических систем, позволяющие уверенно говорить о стабильности разработанных катализаторов в достаточно жестких реакционных условиях. Воспроизводимость полученных результатов говорит о высокой квалификации экспериментатора.

Третья глава «Обсуждение результатов» посвящена результатам и их обсуждению и включает четыре раздела. Первые три связаны с использованием в окислении каталитических систем трех типов, включая жидкофазные, нанесенные и массивные на основе Mo, W и V. На основании синтеза и испытаний более 20 каталитических систем для каждого типа найдены оптимальные условия их получения и использования. С применением современных физико-химических методов анализа установлены структурные особенности катализаторов и определены пути их генезиса в условиях процесса, обоснован основной маршрут процессов с образованием пероксокомплексов. Показано, что дезактивация катализаторов связана главным образом с вымыванием («личингом») металла в условиях процесса. На основе сравнительного анализа полученных данных обоснован выбор ванадий-содержащих систем как наиболее эффективных и стабильных в условиях процесса. Несомненной заслугой автора является разработанный метод активации карбида ванадия путем контролируемого окисления поверхностного слоя катализатора. Методы направленного синтеза катализаторов с прогнозируемыми свойствами являются основой совершенствования и развития новых технологий. Хочется особо отметить использование автором метода «горячего» фильтрования для установления гетерогенного или гомогенного характера катализа оксидными и карбидными системами, а также методика УФ-анализа для подтверждения механизма окисления через промежуточное образование пероксокомплексов.

Успешность предложенных автором подходов и правильность выводов, полученных на модельных смесях, надежно продемонстрировали результаты испытаний реального сырья. Данные по окислительному обессериванию дизельной фракции приведены в четвертом разделе данной главы. Такие испытания являются важным этапом на пути разработки новых катализаторов и позволяют оценить возможность их дальнейшего использования. Они являются логичным завершением работы и убедительно демонстрируют, что задача поставленной работы решена полностью.

Раздел **Заключение** содержит основные результаты и выводы, полученные в ходе выполнения диссертационной работы. Научные положения, выводы и практические рекомендации, обозначенные в диссертации, обоснованы на требуемом уровне.

Представленная работа, несомненно, соответствует Паспорту научной специальности 1.4.12. «Нефтехимия» по следующим направлениям исследований:

1. Химический состав нефти: анализ, исследование свойств и закономерностей распределения, выделения и использования классов и групп соединений (парафины, нафтены, ароматические углеводороды, серо-, азот- и кислородсодержащие соединения, смолистые, асфальтеновые и металлсодержащие компоненты).
2. Термические, каталитические и плазмохимические превращения углеводородов нефти. Разработка научных основ процессов синтеза, изучение механизмов реакций, роли гетероатомных компонентов нефти в превращениях углеводородов. Разработка катализаторов.

Однако следует отметить некоторые недостатки работы и изложения материала диссертации:

1. В работе продемонстрировано усиление эффективности обессеривания при введении в реакционную смесь оптимального количества ацетонитрила, выполняющего, как отмечено в диссертации, роль экстрагента и

стабилизатора катализатора путем предотвращения агрегации каталитических частиц в условиях избытка водной фазы. Данное заключение не совсем понятно, о какой агрегации идет речь в случае нанесенных на силикагель образцов? На примере карбидных катализаторов автор обсуждает возможность корреляции между гидрофобными свойствами и устойчивостью к агрегации. Хотелось бы детальнее обсудить процессы перераспределения компонентов и каталитических превращений в многофазной системе.

2. Предложенный метод обессеривания предполагает сложную многоступенчатую схему протекающих процессов, включающую стадии экстракции, адсорбции, десорбции, перерастворения и изменения структуры катализатора, каталитического окисления, конкурирующего с нежелательным разложением окислителя. Поэтому представляется, что следовало бы аккуратнее использовать такие термины как активность, константа скорости и энергия активации процесса. Корректнее говорить о временных зависимостях степени обессеривания. Достоверные кинетические характеристики процесса следовало получать при меньших степенях превращения реагентов, а сравнение свойств разных катализаторов проводить с учетом не весового, а атомного содержания металлов.
3. На основании данных, полученных методами горячей фильтрации и УФ-спектроскопии, автор делает обоснованный вывод о том, что карбид ванадия функционирует как гетерогенный катализатор, способный образовывать пероксокомплексы. Это, по мнению автора, свидетельствует в пользу поверхностного ионного механизма окисления на границе раздела фаз «катализатор VC^*_{100} – раствор». Было бы полезным рассмотреть этот механизм подробнее. Кроме того, факт образования пероксокомплексов автор рассматривает как косвенный аргумент, позволяющий исключить радикальный путь окисления. Можно было бы использовать для этого прямые методы с применением ингибиторов или спиновых ловушек.

4. Незначительные формальные замечания связаны с отсутствием в экспериментальной части работы описания предварительной подготовки образцов для спектральных и микроскопических исследований, а также оценок погрешностей используемых в работе количественных методов получения характеристик катализаторов и процесса окисления.

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. Автором впервые показаны перспективы использования ванадиевых катализаторов в процессе окислительного обессеривания гипохлоритом натрия. Полученные результаты создают предпосылки для создания новой технологии окислительного обессеривания нефтяного сырья и определяют дальнейшие шаги в развитии этого направления. Автореферат диссертации и опубликованные научные работы в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

Диссертация Геворгян Кнарик Перчовны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача разработки новых катализаторов на основе соединений молибдена, вольфрама и ванадия, и установления основных закономерностей селективного окисления серосодержащих соединений гипохлоритом натрия, имеющая 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:

доктор химических наук, старший научный сотрудник
ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики
Химического факультета Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования «Московский
государственный университет имени М.В.Ломоносова»

Ростовщикова Татьяна Николаевна

подпись

10.04.2026

Контактные данные:

Тел.: +7 (495) 939-34-98; e-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.15 – Кинетика и катализ

Адрес места работы: 119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3, ГСП-1;
ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова», Химический факультет.

Тел.: +7 (495) 939-34-98; e-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru

Личную подпись *Ростовщикова Т.Н.*

ЗАВЕРЯЮ: *подпись*, *печать* Капустина Т.А.

Зам.Нач. отдела делопроизводства
химического факультета МГУ