

## **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

Жесткие экологические требования к качеству товарных нефтепродуктов и ухудшение качества добываемой нефти обуславливают необходимость переработки более сложного по составу сырья, в том числе с высоким содержанием гетероатомных соединений, прежде всего сернистых. Присутствие сероорганических соединений в углеводородном сырье приводит к отравлению катализаторов нефтепереработки, коррозионному износу оборудования и, что особенно важно, к образованию токсичных оксидов серы ( $SO_x$ ) при сгорании топлив, являющихся причиной кислотных осадков. Действующие законодательные нормы ограничивают содержание серы в моторных топливах на уровне не выше 10 ppm, что требует как совершенствования существующих технологий сероочистки, так и создания новых процессов глубокого обессеривания.

Среди безводородных методов сероочистки окислительное обессеривание представляется перспективным благодаря возможности достижения высокой степени удаления сернистых соединений в мягких условиях. В основе метода лежит превращение сероорганических молекул в полярные сульфоны и сульфоксиды, которые могут быть извлечены из очищаемого сырья адсорбцией или экстракцией. Ключевым элементом процесса является выбор окислительно-каталитической системы, определяющей скорость реакции, селективность и общую эффективность.

Настоящая работа направлена на разработку каталитических систем, способных эффективно расходовать окислитель – гипохлорит натрия – и обеспечивать селективный перенос активного кислорода к атому серы

гетероатомного субстрата. В качестве таких катализаторов могут выступать соединения переходных металлов, образующие пероксокомплексы под действием окислителей в жидкой фазе или на поверхности гетерогенных носителей.

Таким образом, разработка каталитических систем на основе доступных переходных металлов (Mo, W, V) для окислительного обессеривания нефтяных фракций с использованием гипохлорита натрия является **актуальным исследованием**, направленным на создание экономически эффективного и экологически безопасного метода получения высококачественных компонентов топлив с низким содержанием серы.

Диссертационная работа написана хорошим научным языком и представляет собой целостный, научный труд, оформленный в соответствии с нормами и требованиями к кандидатским диссертациям и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, содержит 87 рисунков и 29 таблиц, список литературы включает 219 наименований.

**Первая глава (Введение)** содержит обоснование актуальности, формулировку цели и задач работы, описание научной новизны и практической значимости исследования.

**Во второй главе** представлен аналитический обзор безводородных методов обессеривания, с акцентом на окислительное обессеривание. Рассмотрены теоретические основы, известные катализаторы и окислители. Подробное рассмотрение литературных источников на основе выявленных проблем в данной области позволило автору осознанно сформулировать цели исследования и наметить задачи, которые необходимо выполнить для их достижения.

**В третьей главе** изложены характеристики исходных веществ, методики синтеза и исследования каталитических систем с использованием современных физико-химических методов изучения строения и структуры катализаторов,

кинетики и механизма химических реакций, а также методики проведения каталитических экспериментов и анализа реакционных смесей.

**Четвертая глава** посвящена обсуждению результатов процесса окислительного обессеривания на синтезированных катализаторах. Приведены данные по окислению модельных углеводородных смесей гипохлоритом натрия, показана эффективность каталитической окислительной системы при работе с реальной дизельной фракцией. Установлено, что разработанные катализаторы подавляют побочные реакции хлорирования, минимизируя образование токсичных хлорорганических соединений.

Научные положения, изложенные в диссертации, являются обоснованными и аргументированными. Заключение и рекомендации логически вытекают из представленных экспериментальных данных, не противоречат известным фундаментальным положениям нефтехимии и катализа и подтверждены комплексом современных физико-химических методов исследования.

**Теоретическая значимость** работы заключается в разработке новых амфифильных и гетерогенных каталитических систем и установлении взаимосвязи между их составом, структурой и каталитической активностью в реакциях окислительного обессеривания гипохлоритом натрия. Исследование механизма активации окислителя и селективного переноса активного кислорода на атом серы в гетероароматических соединениях углубляет понимание фундаментальных основ гетерогенного катализа и процессов жидкофазного окисления.

**Практическая значимость работы** состоит в решении актуальной задачи нефтеперерабатывающей промышленности по созданию эффективной технологии получения низкосернистых топлив. Установлено, что прямое окисление сернистых соединений, в частности дибензотиофена, гипохлоритом натрия протекает с низкой скоростью, но присутствие разработанных катализаторов создает условия для активации окислителя и глубокого удаления сернистых соединений из модельных смесей и реальных нефтяных фракций.

Использование гипохлорита натрия в качестве окислителя делает процесс окислительного обессеривания технологически и экологически перспективным. Результаты исследования создают научные предпосылки для разработки промышленной технологии окислительного обессеривания гипохлоритом натрия, позволяющей производить топлива, соответствующие строгим экологическим стандартам.

**Достоверность результатов научных исследований**, полученных в работе, подтверждается корректным выбором и использованием современных физико-химических методов исследований, планированием проводимых экспериментальных исследований, неоднократным воспроизведением полученных результатов разными методами.

**Научная новизна** диссертационной работы заключается в предложенных научных подходах для формирования концепции использования гипохлорита натрия в качестве окислителя в процессе окислительного обессеривания углеводородных топлив.

Автором впервые установлено, что в присутствии амфифильных катализаторов, полученных из доступных компонентов (гептамолибдат аммония и тетрабутиламмоний бромид), возможно достигать быстрого окисления модельной смеси на основе дибензотиофена гипохлоритом натрия уже при комнатной температуре не более чем за 5 мин.

Впервые исследованы закономерности окисления серосодержащих соединений гипохлоритом натрия в присутствии гетерогенных катализаторов, нанесенных на силикагель и содержащих в качестве активной фазы оксиды Mo, W, V. Показано, что ванадийсодержащие катализаторы намного стабильнее в избытке раствора гипохлорита натрия и лучше работают при высоком исходном содержании серы в сырье по сравнению с молибден- и вольфрамсодержащими аналогами.

Впервые предложен новый подход к получению высокоэффективных и стабильных катализаторов окисления серосодержащих субстратов

гипохлоритом натрия на основе карбида ванадия, предварительно активированного мягким окислением кислородом воздуха.

Впервые показана возможность селективного окислительного обессеривания прямогонной дизельной фракции гипохлоритом натрия в присутствии синтезированных катализаторов с минимизацией образования побочных хлорорганических соединений.

Основные результаты диссертационного исследования опубликованы в 4 статьях в рецензируемых научных изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science, что подтверждает высокий уровень апробации полученных результатов.

При общей положительной оценке диссертационной работы следует отметить отдельные замечания и рекомендации, не снижающие ее научной ценности:

1. Различная стабильность оксидов молибдена, вольфрама и ванадия в щелочной среде объясняется их кислотно-основными свойствами. Однако известно, что  $V_2O_5$  растворяется в щелочах, что широко используется в гидрометаллургии для извлечения ванадия. В связи с этим возникает вопрос: почему в проведенных экспериментах ванадий ведет себя стабильно и не вымывается, в отличие от молибдена и вольфрама?
2. В работе методом ГХ-МС идентифицированы хлорорганические соединения в продуктах некаталитического окисления и показано их отсутствие в присутствии катализатора карбида ванадия. При этом количественная оценка содержания хлорорганических соединений не проводилась. Чем обусловлено ограничение качественным анализом при отсутствии данных о концентрациях побочных продуктов?
3. В работе показано, что добавление ацетонитрила необходимо для нормальной работы катализатора, при его малом количестве катализатор слипается, при большом – падает скорость реакции. Но не совсем понятно, участвует ли ацетонитрил в самой химической реакции или помогает смешивать реагенты? Другими словами, как именно он влияет на механизм окисления? И можно ли

его заменить на другой растворитель или обойтись без него, например, используя более интенсивное перемешивание?

4. В работе используется щелочной раствор гипохлорита и дизельное топливо, которые сами по себе плохо смешиваются. А когда сернистые соединения окисляются, образуются сульфоны и сульфоксиды — а они, как известно, обладают поверхностно-активными свойствами и могут работать как эмульгаторы. Не возникает ли на практике проблема с разделением фаз после реакции? Не образуется ли устойчивая эмульсия или липкий слой на границе раздела, из-за которого сложно отделить чистое топливо от отработанного водного раствора?
5. В работе показано, что карбид ванадия сохраняет активность в течение 8 циклов. Но если работать дольше, что может привести к потере активности? Как можно регенерировать катализатор чтобы вернуть активность?

Диссертация Геворгян Кнарик Перчовны является законченной научно-квалификационной работой, в которой решены задачи по разработке амфифильных, оксидных и карбидных катализаторов для окислительного обессеривания гипохлоритом натрия, установлены закономерности влияния природы металла и состава катализатора на активность и стабильность, а также продемонстрирована возможность эффективной очистки реальной дизельной фракции с подавлением образования токсичных хлорорганических соединений. Полученные результаты имеют 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, профессор,

заведующий кафедрой технологии химических веществ для нефтяной и газовой промышленности Факультета химической технологии и экологии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

Силин Михаил Александрович

06.04.2026

Контактные данные:

Тел.: +7 (499) 507-88-65; e-mail: [silin.m@gubkin.ru](mailto:silin.m@gubkin.ru)

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

Адрес места работы:

119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1; ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Факультет химической технологии и экологии;

Тел.: +7 (499) 507-88-65; e-mail: [silin.m@gubkin.ru](mailto:silin.m@gubkin.ru)

Подпись сотрудника ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» д.х.н., проф. Силин М.А. удостоверяю: