

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени

доктора химических наук Акопяна Аргам Виликовича на тему:

«Каталитическое окислительное обессеривание углеводородного сырья»

по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки)

Проблемы техносферной безопасности, связанные с деятельностью человека, представляются наиболее значимыми. Среди них особое место занимают проблемы выброса топочных газов автотранспорта и тяжелой промышленности. Важнейшим подходом, направленным на минимизацию негативного воздействия на окружающую среду выхлопов от двигателей внутреннего сгорания, является ужесточение экологических норм для моторных топлив. В частности, требование по содержанию общей серы на протяжении последних десятилетий постоянно ужесточается, что связано с необходимостью минимизировать выбросы токсичных оксидов серы в атмосферу. Для получения моторных топлив, удовлетворяющих мировым стандартам, необходимо совершенствовать существующие процессы нефтепереработки, в том числе гидроочистки. Однако значительный рост содержания серы в добываемом ископаемом сырье требует новых и зачастую нестандартных решений, одним из которых в перспективе может являться метод окислительного обессеривания, которому и посвящена настоящая работа. В этой связи работа Акопяна А.В., направленная на получение стабильных гетерогенных каталитических систем представляется **актуальной и своевременной**. Положения, выносимые на защиту, в полной мере отражают основное содержание работы, в связи с чем их можно считать аргументированными и обоснованными. Большой объем экспериментальных данных, на основе которых базируются данные положения, а также корректная интерпретация полученных результатов с помощью современных физико-химических методов анализа позволяют сделать вывод о **научной новизне и достоверности положений, выносимых на защиту диссертации**.

**Объём и структура диссертации.** Диссертационная работа имеет традиционное построение. Она состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, основных результатов и их обсуждения, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 408 страницах машинописного текста, содержит 242 рисунка и 62 таблицы. Список литературы включает 379 наименований.

Обзор литературы охватывает все основные известные на сегодняшний день способы сероочистки без использования водорода с описанием их возможностей и перспектив применения. Большой раздел посвящен методу окислительного обессеривания, его физико-химическим основам, условиям проведения, известным окислительным системам. Подробно описаны известные в литературе катализаторы окисления серосодержащих соединений пероксидом водорода и молекулярным кислородом. Отдельное внимание уделяется рассмотрению механизмов реакций окисления в присутствии различных катализаторов. В силу своей аналитичности литературный обзор гармонично связан с остальными разделами работы, а вытекающие из него цели и задачи выглядят логически оправданными и обоснованными. Этот раздел, как, впрочем, и вся работа, написан хорошим живым литературным языком и представляет самостоятельную ценность, например, в качестве научного обзора для периодического издания, а также учебного или методического пособия.

Экспериментальная часть содержит сведения о методиках приготовления описанных в работе катализаторов. Здесь перечислены основные физико-химические методы, используемые для установления характеристик катализаторов, исследования модельных смесей и реальных нефтяных фракций. Следует отметить широкий спектр различных видов анализа, применяемых в работе, достаточных для подтверждения состава и строения синтезированных катализаторов. Приведены детальные методики проведения каталитических экспериментов в зависимости от типа сырья, окислителя и катализатора. Автором продемонстрированы творческий подход и умелое применение указанных инструментальных методов к весьма сложным с точки зрения методики объектам

исследования. Их сочетание с обширным кругом синтетических приемов свидетельствуют о глубоком понимании изучаемых процессов и явлений. Высокий научный и методический уровень проведенного исследования не оставляет сомнений в его достоверности.

Глава **Результаты и их обсуждение** имеет 4 основных подраздела. Первый из них посвящен синтезу и исследованию катализаторов в процессе окисления модельных смесей серосодержащих соединений пероксидом водорода. Здесь рассмотрены катализаторы, содержащие переходные металлы в качестве активной фазы – ванадий, молибден, вольфрам. Следующий этап – системы, содержащие Бренстедовские кислотные центры, и как логическое завершение – комбинированные катализаторы, содержащие оба типа активных центров. Такая форма изложения позволяет выявить синергетический эффект от сочетания различных активных центров. Второй раздел посвящен катализаторам окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха. Сначала изучены известные в литературе полиоксометаллаты типа Андерсона, которые используются для процессов окисления молекулярным кислородом. После установления оптимального состава полиоксометаллата изучена возможность его иммобилизации на мезопористом силикате типа SBA-15, при использовании которого в предыдущем разделе были получены наилучшие результаты. В третьем разделе проводится исследование процесса окислительного обессеривания реальных образцов углеводородного сырья: светлых нефтепродуктов, тяжелых нефтяных дистиллятов, а также тяжелой нефти. Логика изложения построена так, что последовательность используемого сырья напрямую связана с возрастанием трудностей его окислительного обессеривания. В конце раздела рассматривается окислительное обессеривание сырой нефти, самого сложного объекта из-за комплексного ее состава и протекания многочисленных побочных реакций. Четвертый раздел посвящен перспективам применения продуктов окисления серосодержащих соединений – сульфоксидов и сульфонов. Показано, что правильная утилизация сульфонов позволяет значительно повысить

эффективность всего процесса окислительного обессеривания за счет минимизации потерь углеводородного скелета.

В **Заключении** содержатся рекомендации по дальнейшему применению выявленных в работе закономерностей окисления серосодержащих субстратов, а также синтезированных катализаторов. В частности, даются рекомендации для какого типа сырья лучше использовать гетерогенные или жидкофазные катализаторы окислительного обессеривания пероксидом водорода, а также в каких случаях целесообразнее применение катализаторов аэробного окисления. В данном разделе приводятся также перспективы дальнейшего развития метода окислительного обессеривания.

**Научная новизна** диссертации заключается в разработке новых уникальных катализаторов, а также подходов к их использованию для очистки модельных смесей, нефтяных фракций и сырой нефти от соединений серы. Автором получены новые результаты, которые вносят значительный вклад в развитие метода окислительного обессеривания. Детально изучены гомогенные и гетерогенные катализаторы для окисления серосодержащих субстратов пероксидом водорода. Проведен анализ предпочтительного использования тех или иных катализаторов для различных объектов. Для каждого типа катализатора приведены условия процесса, отмечено их влияние на конверсию дибензотиофена (ДБТ). В результате для каждого типа катализатора подобраны условия, обеспечивающие практически количественную конверсию ДБТ в сульфон.

На примере жидкофазных катализаторов показано влияние кислотности на конверсию ДБТ. Сделан вывод, что производные никотиновой кислоты, в которой карбоксильная группа непосредственно связана с ароматическим кольцом, проявляют наибольшую активность. Это наблюдение явилось основой для получения новых гетерогенных катализаторов, в которых в качестве кислотной компоненты использовалась именно никотиновая кислота.

Изучен широкий спектр носителей для гетерогенных катализаторов: от природных глин типа галлуазита и доступных гидроксипатитов до относительно нового класса соединений – пористых ароматических каркасов. Текстуры

свойства носителя, в частности удельная площадь поверхности и размер пор, оказывают значительное влияние на эффективность действия гетерогенного катализатора. Впервые показано, как можно повысить срок службы катализатора окисления серосодержащих субстратов за счет придания ему гидрофобных свойств.

Важным достоинством работы является апробация результатов, полученных при окислении модельных смесей, в процессе окислительного обессеривания реальных углеводородных фракций. Нефтяные фракции содержат сложную смесь углеводородов и гетероатомных соединений, поэтому данные, получаемые на модельных смесях, далеко не всегда корректно отображают истинную эффективность действия катализатора. В частности, в нефтяных фракциях содержатся не только нормальные алканы, используемые в качестве растворителей для модельных серосодержащих субстратов, но и нафтеновые и ароматические углеводороды, которые могут окисляться в условиях процесса окислительного обессеривания, снижая таким образом селективность действия катализатора. При этом сами серосодержащие субстраты в реальных фракциях зачастую представлены разветвленными алкилзамещенными производными бензо- (БТ) и дибензотиофенов (ДБТ), что существенно снижает их активность в реакциях окисления. Полученные автором данные фактически подтверждают предположение о том, что при переходе к реальным углеводородным фракциям результаты по обессериванию ухудшаются. Детальный хромато-масс-спектрометрический анализ показал, что данная тенденция связана с наличием стерически затрудненных серосодержащих субстратов. Тем не менее, автором подтверждена возможность снижения содержания серы в светлых нефтяных фракциях до ультранизких значений (менее 10 ppm). Результаты исследований окислительного обессеривания реальных образцов углеводородного сырья подчеркивают **практическую значимость** работы, так как полученные закономерности могут быть использованы при масштабировании и разработке промышленных окислительных процессов сероочистки.

Предложены новые катализаторы для процесса десульфонилирования, в присутствии которых удается проводить разложение сульфонов и сохранять углеводородный скелет. Показано, что эффективность процесса десульфонилирования сопоставима с адсорбционным извлечением сульфонов. Применение такого подхода с разложением сульфонов позволяет минимизировать потери углеводородной фракции, что является крайне важным показателем при масштабировании и оказывает прямое влияние на общую экономику процесса.

Автором проведено наглядное сопоставление свойств синтезированных катализаторов с известными в литературе аналогами. Подробный анализ литературных данных, большой экспериментальный материал, сравнение разработанных новых с известными катализаторами в сочетании с теоретическим обоснованием и использованием целого комплекса физико-химических методов исследования подтверждают **достоверность** полученных результатов, а также высокую степень обоснованности выводов и научных положений данной работы.

По работе имеются следующие **замечания и вопросы**:

1. Окислительное обессеривание вакуумного газойля проведено в присутствии катализаторов, содержащих соли молибдена, вольфрама и ванадия. Вместе с тем, остается неясным, использовались ли синтезированные катализаторы для сероочистки тяжелых нефтяных фракций и сырой нефти.

2. Действие катализаторов преимущественно исследовано на модельных смесях, тогда как на реальном сырье изучались лишь некоторые из них. Чем обусловлен выбор катализаторов при изучении процесса на реальных объектах?

3. Представляет интерес модификация и применение промышленно доступных носителей, таких как цеолиты, оксид алюминия. Применимы ли полученные результаты для синтеза катализаторов на основе таких носителей?

4. При окислении модельной смеси ДБТ пероксидом водорода основным продуктом окисления является соответствующий сульфон, образование сульфоксида при этом не зафиксировано. Для других субстратов: метилфенилсульфид, БТ, метил- и диметилдобензотиофены – остается неясным, какие продукты окисления образуются - сульфоны или смеси с сульфоксидами?

5. Окисление ДБТ пероксидом водорода протекает существенно быстрее, чем БТ в аналогичных условиях. Автор указывает, что на скорость процесса влияют электронный и стерический факторы субстрата. Повышение электронной плотности на атоме серы и стерическая доступность способствуют увеличению скорости. Для более обоснованного подтверждения этого тезиса следовало бы использовать в качестве модели тиофен. Значительную информацию также можно было бы получить при совместном изучении кинетики для всех трех субстратов.

6. Как учитывалось влияние воды на закономерности окисления? Пероксид водорода находится в значительном избытке по отношению к сере и это соотношение значительно возрастает в ходе реакции. Происходит ли в жидкой фазе реакционной системы расслаивание, образуются ли гетероазеотропы?

7. Не для всех катализаторов приведены количественные показатели активности (значения TOF), что несколько затрудняет их сравнение между собой.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация «Каталитическое окислительное обессеривание углеводородного сырья» Акопяна Аргама Виликовича отвечает требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода, является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решены важные научные проблемы по разработке катализаторов для процесса окислительного обессеривания, а также проведены систематические исследования данного процесса на модельном и реальном углеводородном сырье в присутствии полученных катализаторов, что вносит значительный вклад в развитие окислительных процессов сероочистки в нефтепереработке. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.12. Нефтехимия (по химическим наукам), критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена, согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Акопян Аргам Виликович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия (химические науки).

Официальный оппонент:

доктор химических наук, профессор,

заведующий кафедрой физической химии им. Я.К. Сыркина,

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»,  
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

**Флид Виталий Рафаилович**

Дата: 02.12.2022 г.

Контактные данные:

Тел.: +7 \_\_\_\_\_; e-mail: \_\_\_\_\_@yandex.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:  
05.17.04 – «Технология продуктов тяжелого (основного) органического синтеза»

Адрес места работы: 119454, ЦФО, г. Москва, проспект Вернадского, д. 78;

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»,  
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова.

Рабочий тел.: +7 495 246-05-55 доб. 730; рабочий e-mail: flid@mirea.ru

Подпись сотрудника Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет» Флида В.Р. удостоверяю:

Первый проректор 

 Прокопов Николай Иванович