

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук

Акопяна Аргама Виликовича на тему:

«Каталитическое окислительное обессеривание углеводородного сырья»

по специальности 1.4.12 – Нефтехимия

Проблема удаления серы является одной из ключевых в нефтепереработке. Это связано с рядом факторов, обусловленных свойствами серосодержащих соединений. Среди них важнейшими являются отравление катализаторов нефтепереработки, повышенная коррозионная активность, высокая токсичность сероводорода и легких меркаптанов, негативное воздействие на окружающую среду, в частности, продуктов сгорания сернистых соединений – оксидов серы. Эти и другие факторы обуславливают жесткие требования к современным моторным топливам по содержанию общей серы. В Техническом регламенте Таможенного союза ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу для реактивных двигателей и мазуту» содержание серы в автомобильном бензине и дизельном топливе класса К5 не должно превышать 10 мг/кг (ppm). Такие строгие экологические стандарты в сочетании с ростом содержания серы в добываемой нефти оказывают значительную нагрузку на существующие процессы сероочистки, в частности, гидроочистку, что в свою очередь приводит к необходимости ужесточения условий проведения процесса, повышенному расходу водородсодержащего газа, повышению стоимости очистки и снижению срока службы катализаторов.

В последнее время большое внимание в научной литературе уделяется альтернативным безводородным методам за счет таких преимуществ как мягкие условия проведения процесса, низкие капитальные затраты, универсальность по сырью. Развитие таких процессов в перспективе может

быть использовано как небольшими нефтеперерабатывающими заводами, так и в сочетании с существующими процессами сероочистки. Среди известных альтернативных процессов наибольшее количество работ посвящено процессу окислительного обессеривания, что обусловлено высокой степенью удаления сернистых соединений из дистиллятных фракций нефти и возможностью получения сырья с ультранизким содержанием серы. Вместе с тем, на сегодняшний день отсутствуют промышленные процессы окислительного обессеривания, что подтверждает необходимость комплексных исследований данного процесса, а также разработки новых высокоэффективных катализаторов.

Таким образом избранная соискателем тема исследования является **актуальной** на сегодняшний день, а также имеет несомненную **практическую значимость**.

Работа Акопяна А.В. посвящена систематическому исследованию окислительного обессеривания, в котором изучены основные аспекты данного процесса. В частности, приведены детальные исследования закономерностей превращения модельных серосодержащих субстратов в зависимости от условий проведения процесса, типа окислителя, природы катализатора, его текстурных, кислотных, гидрофобных свойств. На основе полученных результатов проведено исследование процесса окислительного обессеривания как нефтяных фракций, так и сырой нефти. Показана возможность применения метода для снижения содержания серы в различных типах углеводородного сырья с учетом его особенностей.

Научные положения, сформулированные автором в работе, являются новыми, в высокой степени обоснованными, экспериментально доказанными и вносят существенный вклад в такую важную область нефтехимической отрасли, как развитие современных методов окислительного обессеривания.

Важным научным положением является проведение систематических исследований влияния природы катализатора на конверсию серосодержащих субстратов. Путем сравнения различных типов носителей показано, что

лучшие результаты достигаются в присутствии мезопористого силиката типа SBA-15, что обусловлено его текстурными свойствами, в частности размером пор, достаточным для диффузии производных гетероароматических серосодержащих соединений.

Автор предложил оригинальный подход к увеличению срока службы катализатора 10%Mo/Et₃N-SBA-15 за счет придания ему гидрофобных свойств. Указанный подход аргументирован исследованием причин дезактивации катализаторов окислительного обессеривания, связанных с адсорбцией продуктов окисления – сульфонов.

В работе получены оригинальные каталитические системы (HPMo/NA-SBA-15), в которых сочетаются кислоты Бренстеда и соединения молибдена. Путем изучения процесса окисления модельных серосодержащих субстратов в сочетании с детальным физико-химическим анализом свойств катализатора до и после реакции показано, что такое сочетание двух каталитически активных центров позволяет не только значительно ускорить процесс окисления, но и минимизирует вымывание активной фазы.

Разработаны катализаторы состава $[X^{(III)}Mo_6O_{24}H_6]^{y-}$, где X = Cr, Fe, Co для аэробного окисления серосодержащих соединений, представляющих собой полиоксометаллаты типа Андерсона, с учетом природы аммонийного катиона и гетероатома. Изучены подходы к иммобилизации синтезированных катализаторов и показано, что наиболее оптимальным методом с точки зрения активности и стабильности работы катализатора является химическая пришивка активной фазы.

Автором впервые предложен катализатор аэробного окисления сернистых соединений на основе частично окисленного карбида вольфрама W₂C/C*. Путем детального анализа физико-химических свойств исходного и окисленного карбидов показано, что ключевую роль в составе катализатора играет вольфрам в промежуточной степени окисления.

Проведены систематические исследования процесса окислительного обессеривания реальных образцов углеводородного сырья. Подобраны

условия проведения процесса, позволяющие в присутствии разработанных катализаторов достигать ультранизкого содержания серы в светлых нефтяных дистиллятах. Автором проведены систематические исследования процесса окислительного обессеривания тяжелых нефтяных фракций, а также сырой нефти и показана возможность существенного снижения содержания серы в сырье.

Достоверность полученных результатов и сформулированных на их основе научных выводов, сомнений не вызывает, определяется высоким уровнем проведенных экспериментов, базируется на критическом анализе полученных данных, подтверждается применением широкого спектра современных физико-химических методов как для анализа состава и строения полученных катализаторов, так и при изучении модельных смесей и углеводородного сырья. Все полученные результаты являются **новыми**, о чем свидетельствуют как публикации в профильных высокорейтинговых международных журналах, так и приведенные таблицы по сравнению свойств полученных катализаторов с известными аналогами, описанными в литературе.

По материалам диссертации опубликована 31 статья в рецензируемых научных изданиях, индексируемых отечественными и международными базами данных (Web of Science, Scopus, RSCI), а также получено 5 патентов РФ на изобретение. Результаты работы были доложены на международных и российских конференциях различного уровня.

Автореферат и опубликованные работы в полной степени соответствуют содержанию диссертации.

Диссертационная работа изложена на 408 страницах, построена в традиционном стиле и включает введение, обзор литературы, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и заключение. Список цитируемой литературы включает 379 наименований и демонстрирует систематический анализ автором современных публикаций по теме диссертации.

Замечания и вопросы.

1. Материальный баланс и потери являются одним из ключевых характеристик любого технологического процесса. Следует отметить, что автор приводит потери для светлых фракций. Вместе с тем анализ потерь следует проводить для всех типов сырья, в том числе сырой нефти и тяжелых дистиллятов.
2. При обсуждении отдельных катализаторов автор говорит о возможном разложении пероксида водорода в присутствии данных катализаторов, указывая на косвенные причины, связанные со снижением конверсии сернистых субстратов. Проводился ли анализ стабильности растворов пероксида водорода в присутствии синтезированных катализаторов?
3. При обсуждении процесса аэробного окисления дибензотиофена в декалине указывается на образование алкилпероксидов в процессе реакции, основываясь на литературных данных, а также на результаты хроматомасс-спектрометрических исследований, указывающих на увеличение содержания спиртов. Вместе с тем интерес представляет анализ алкилпероксидов, в частности, как можно оценить какое их количество образуется в процессе аэробного окисления?
4. Процесс аэробного окисления проведен для модельных смесей, содержащих декалин в качестве растворителя. При этом показано, что при использовании нормальных алканов реакция окисления практически не протекает. Реальные нефтяные фракции представляют собой смеси углеводородов, поэтому работоспособность полученных катализаторов аэробного окисления следует изучить на реальном нефтяной сырье.
5. В работе реакции проводили в реакторах периодического действия при постоянном перемешивании. Важное значение имеет

технологическое оформление такого процесса в проточном режиме. Каким образом можно осуществить данный процесс в непрерывном режиме?

На основании изучения диссертации и работ, опубликованных по данной теме, можно утверждать, что цель данного исследования достигнута. Разработаны научные основы процесса окислительного обессеривания, которые будут востребованы при выполнении прикладных исследований и разработке технологии окислительного обессеривания различных типов углеводородного сырья. Результаты работы соответствуют мировому уровню и вносят значительный вклад в развитие процесса окислительного обессеривания.

Заключение

Диссертационная работа Акопяна А.В. «Каталитическое окислительное обессеривание углеводородного сырья» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретические положения и предложены новые научно обоснованные и экспериментально доказанные технические решения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение в развитии теоретических представлений и практического применения методов окислительного обессеривания в нефтепереработке, и по поставленным задачам, уровню их решения и научной новизне полученных результатов полностью соответствует требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В.Ломоносова к работам подобного рода. 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 Акоюн Аргам Виликович заслуживает присуждения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.12. Нефтехимия.

Официальный оппонент:
доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой технологии переработки нефти Факультета химической технологии и экологии,

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»;

Капустин Владимир Михайлович

« 7 » декабря 2022 г.

Контактные данные: тел.: +7 (499) 507-85-98, e-mail: _____@mail.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:
05.17.07 – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ»

Адрес места работы: 119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1

Тел.: +7 (499) 507-85-98, e-mail: _____@mail.ru

Подпись сотрудника ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»

Капустина В.М. удостоверяю:

