

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертацию

**Акопяна Аргама Виликовича**

**«Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия**

Увеличение содержания серы в добываемом углеводородном сырье и ужесточение экологических норм делают актуальной задачу получения нефтепродуктов с ультранизким содержанием серы (менее 10 ppm). При этом традиционный метод гидроочистки требует высоких капитальных затрат и труднореализуем в условиях мини-НПЗ, перерабатывающих до 1 млн т нефти в год. Поэтому актуальной является задача поиска альтернативных технологий с низкими капитальными затратами, позволяющих получать нефтепродукты с пониженным содержанием общей серы. Данная диссертация посвящена одному из альтернативных методов сероочистки – окислительному обессериванию. В работе определены закономерности окисления различных классов сернистых соединений как на примере модельных соединений, так и на реальных нефтях и продуктах их переработки, разработана универсальная каталитическая система на основе соли молибдена и минеральных кислот, определены условия реакций окисления сернистых соединений и способы извлечения продуктов окисления для получения прямогонных бензиновой и дизельной фракций с содержанием серы менее 10 ppm.

Научная новизна состоит в систематическом изучении реакций окисления сернистых соединений как на примере модельных смесей, так и на нефтях, в том числе синтетической сланцевой нефти, и нефтяных дистиллятах, пероксидом водорода и озоном в присутствии солей переходных металлов и кислот. Впервые проведены систематические исследования по оценке влияния окислительной каталитической системы на различные свойства моторных топлив, в том числе проведена полная паспортизация образца дизельного

топлива после проведения окислительного обессеривания. Впервые доказано отсутствие негативного влияния окислительной каталитической системы на качество моторных топлив.

Диссертация изложена на 228 страницах, включает в себя введение, литературный обзор, экспериментальную часть, обсуждение результатов, выводы и приложения. Работа содержит 60 рисунков и 41 таблицу. Построенная по традиционной схеме диссертация имеет весьма обширный и содержательный литературный обзор, состоящий из 120 наименований. В нем приведены основные безводородные способы удаления серосодержащих соединений из углеводородной среды. Структурированный обзор дает полную картину состояния исследований по альтернативным методам сероочистки. Особое внимание уделено окислительным методам, приведены примеры окислительного обессеривания с использованием различных окислителей и каталитических систем. Значительное внимание в работе уделено реакционной способности различных классов сернистых соединений. Для этого автор использовал различные методы анализа: рентгенофлуоресцентный анализ содержания общей серы, газовую хроматографию, хроматомасс-спектрометрический анализ. Каждая углеводородная фракция исследовалась с применением хроматомасс-спектрометрического анализа для определения состава и классов сернистых соединений во фракции до и после проведения обессеривания. Широкий набор таких методов, грамотная интерпретация их данных свидетельствуют о высокой квалификации автора диссертационной работы и достоверности полученных в ней результатов.

При обсуждении результатов автором уделено внимание влиянию основных факторов, характерных для каталитических реакций: температура, время реакции, состав катализатора. Для каждой фракции найдены оптимальные условия проведения реакций окисления сернистых соединений и предложены наиболее эффективные методы извлечения продуктов окисления.

Наиболее важными достижениями работы следует признать следующие: разработку состава катализатора и условий проведения окисления,

позволяющих практически полностью окислять сернистые соединения, присутствующие в светлых нефтяных дистиллятах, с максимальной селективностью. В сочетании с адсорбцией такая система позволяет достигать остаточного содержания серы в топливе менее 10 ppm. Окислительная каталитическая система на основе пероксида водорода и соли молибдена также позволяет переводить нефти из класса с более высоким содержанием серы в класс с более низким содержанием серы, что благоприятно отражается на качестве нефтей.

Помимо высокого качества полученных в работе научных результатов диссертация имеет ярко выраженную практическую направленность. Следует отметить, что кроме исследований по каталитической активности солей переходных металлов предложены технологические схемы проведения окислительного обессеривания для нефтей и светлых нефтяных дистиллятов. На основании полученных результатов запущена поточная пилотная установка по обессериванию дизельной фракции производительностью 1 л/ч. Полная паспортизация обессеренной дизельной фракции на соответствие требованиям ГОСТ Р 52368 свидетельствует о перспективности технологии окислительного обессеривания пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов. С практической точки зрения, полученные данные могут в дальнейшем быть использованы при разработке промышленной установки по окислительному обессериванию нефтей и нефтяных дистиллятов.

Материалы диссертации опубликованы в 13 печатных работах, из них 6 статей в рецензируемых научных журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Автореферат, научные публикации, а также доложенные на научных конференциях материалы достаточно полно отражают содержание диссертации.

По диссертации Акопяна А.В. можно высказать следующие замечания.

1. Раздел, посвященный исследованиям по окислению модельных смесей различных классов сернистых соединений следовало бы расширить, чтобы охватить все классы серосодержащих соединений, обнаруженные в светлых нефтяных фракциях.
2. Так как окислительная система является водным раствором, а сернистые соединения находятся в углеводородной среде, то реакции окисления протекают на границе раздела фаз. При этом в диссертации нет сообщений об использовании поверхностно-активных соединений для ускорения реакций окисления.
3. В разделе, посвященном окислительному обессериванию нефти не приведены результаты хроматомасс-спектрометрического анализа нефти до и после проведения обессеривания.
4. В работе для получения катализатора использовался молибден только в форме молибдата натрия. При этом нет данных по использованию других соединений молибдена и их каталитической активности.

Приведенные замечания не могут повлиять на общую высокую оценку данной диссертационной работы. Ее отличает выполнение в актуальной области нефтехимии, большой массив экспериментальных данных, достоверность которых подтверждена использованием современных методов проведения реакций и исследования углеводородных смесей, анализа продуктов, новизна результатов и их практическая направленность.

По своей актуальности, научной новизне, объему выполненных исследований, обоснованности научных положений и выводов, достоверности и практической значимости полученных результатов представленная работа «Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов» соответствует всем требованиям п.9 Положения ВАК РФ «О порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата химических наук, она является научно-квалификационной работой, в которой

содержится решение задачи, имеющей важное значение для развития исследований в области получения высококачественных моторных топлив и создания для этого новых технологий, а ее автор, Акопян Аргам Виликович, заслуживает присуждения искомой ученой степени по специальности 02.00.13 – нефтехимия.

Доктор технических наук (05.17.07-химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор Капустин Владимир Михайлович



Должность: Генеральный директор

Наименование организации:

ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности»

Почтовый адрес: 105005, Москва, ул. Ф. Энгельса, 32, стр.1

Телефон: +7(495)795-31-30

Адрес электронной почты:

[vnipineft@vnipineft.ru](mailto:vnipineft@vnipineft.ru),

[VMKapustin@rambler.ru](mailto:VMKapustin@rambler.ru)

26 января 2016 г.

Подпись Капустина В.М. заверяю:

ЗАМ. НАЧАЛЬНИКА ОТДЕЛА  
ПО РАБОТЕ С ПЕРСОНАЛОМ  
А.С. КОНОВАЛОВА



В диссертационный совет Д 501.001.97  
при федеральном государственном бюджетном  
образовательном учреждении высшего  
образования «Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова»  
от Капустина Владимира Михайловича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Акопяна Аргам Виликовича на тему «Окислительное обессеривание углеводородного сырья пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов» представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 — нефтехимия.

О себе сообщаю следующие сведения:

1. Капустин Владимир Михайлович, гражданин РФ.
2. Доктор технических наук (05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор, генеральный директор.
3. ОАО «Научно-исследовательский и проектный институт нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности».
4. Адрес места работы:  
105005, Москва, ул. Ф.Энгельса, 32, стр.1 Тел: +7-495-795-31-30  
[vnipineft@vnipineft.ru](mailto:vnipineft@vnipineft.ru), [VMKapustin@rambler.ru](mailto:VMKapustin@rambler.ru)  
<http://www.vnipineft.ru>

5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:

Капустин В.М., Чернышева Е.А. «Развитие нефтепереработки и нефтехимии в России». Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 259-266.

Хаджиев С.Н., Герзелиев И.М., Капустин В.М., Кадиев Х.М., Дементьев К.И., Пахманова О.А. «Каталитический крекинг в составе современных комплексов глубокой переработки нефти». Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 1. С. 33-39.

Капустин В.М. «Модернизация нефтепереработки и нефтехимии в России»  
Химическая техника. 2012. № 10. С. 8.

Седghi Рухи Б.Ф., Капустин В.М., Третьяков В.Ф. «Изучение влияния добавки ZSM-5 и HZSM-5 к катализаторам каталитического крекинга». Автогазозаправочный комплекс + Альтернативное топливо. 2012. № 6 (66). С. 31-37.

Капустин В.М. «Основы проектирования нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий» учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов" Москва. 2012. Сер. Для высшей школы. 437 с.

Капустин В.М., Чернышева Е.А., Хахимов Р.В. «Новые технологии производства высокооктановых бензинов». Neftegaz.RU. 2015. № 4. С. 24-28.

Доктор технических наук  
05.17.07 – химическая технология топлива  
и высокоэнергетических веществ,  
профессор



Капустин В.М.