

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

Разработка новых способов обессеривания, как сырой нефти, так и нефтепродуктов является актуальной задачей, стоящей перед исследователями. В настоящее время окислительное обессеривание нефти и нефтепродуктов, позволяющее снижать содержание серы до ультранизких значений (менее 10 ppm) рассматривается как один из наиболее перспективных методов десульфуризации. Интерес к этому процессу, также связан с возможностью улучшения качества сырой нефти при подготовке к транспортировке непосредственно на месторождении, благодаря возможности протекания окислительной десульфуризации в достаточно мягких условиях. Представленная диссертационная работа посвящена разработке первой, наиболее важной, стадии процесса окислительной десульфуризации, окислению серосодержащих соединений в присутствии каталитических систем на основе металлов переходных элементов, как на примере модельных смесей, так и продуктов первичной и вторичной переработки нефти, а также способам удаления окисленных серосодержащих продуктов.

Научная новизна работы заключается в систематическом исследовании процессов окисления серосодержащих соединений с использованием в качестве окислителя пероксида водорода и озона в присутствии солей переходных металлов и минеральных и органических кислот. Показано влияние основных факторов на протекание окисления, а также впервые

проведены исследования возможности использования озона в качестве окислителя без прямого контакта озона с топливом.

Диссертационная работа построена традиционным образом и изложена на 228 страницах, содержит 60 рисунков, 41 таблицу и 120 наименований списка использованной литературы. Во введении показана актуальность, научная новизна и практическая значимость диссертационной работы. Автор тщательным образом изучил современное состояние проблемы. В литературном обзоре подробно рассмотрены различные варианты окислительной десульфурзации. Показаны особенности разных каталитических систем, а также влияние природы окислителя и внешних воздействий на протекание процесса окисления серосодержащих соединений.

Достоверность полученных научных результатов подтверждена комплексом современных физико-химических методов анализа (ГЖХ, хроматомасс-спектрометрия, ТСХ, ESI-MS, рентгенфлуоресцентный анализ, ВЭЖХ, спектроскопия ЯМР). Для установления основных закономерностей окисления серосодержащих компонентов был использован каталитический метод. Также исследованы кинетические особенности протекания окислительных процессов.

В обсуждении результатов представлен массив данных, имеющий как фундаментальное, так и практическое значение. На примере модельных смесей проведен скрининг каталитических систем, содержащих переходные металлы. Детально изучено влияние разных факторов на глубину окисления и степень десульфурзации, изучена кинетика окисления в присутствии наиболее активного катализатора. Показана возможность стереоселективного окисления метилфенилсульфида в присутствии хиральных ионных жидкостей. Изучена окислительная десульфурзация прямогонных бензиновых и дизельных фракций, газовых конденсатов различных месторождений, природной и сланцевой нефти, что, несомненно, доказывает эффективность предложенного способа окислительной десульфурзации, представляет практический интерес, а полученные результаты могут быть

использованы при создании промышленных установок обессеривания. Оптимизированы условия окисления с использованием озона в качестве окислителя без непосредственного контакта окислителя с топливом, что существенно повышает безопасность процесса. Исследованы особенности окисления серосодержащих соединений в присутствии кислых водных растворов перманганата калия, а также доказано несущественное протекание побочных реакций в углеводородных средах в окислительных условиях.

Еще одним доказательством практической значимости представленной работы является разработка технической документации, представленной в приложении и запуск пилотной проточной установки для отработки режимов обессеривания прямогонной газойлевой фракции производительностью 1 л/ч.

Научные результаты, представленные в диссертации, опубликованы в 13 печатных работах (6 статей в рецензируемых журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией и 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях) и полностью отражают содержание работы.

По тексту диссертации Акопяна А.В. можно сделать следующие замечания:

1. В качестве модельных смесей для изучения особенностей окисления были использованы растворы метилфенилсульфида, н-бутилсульфида и бензотиофена в н-октане. Целесообразным являлось бы дополнить этот ряд наиболее трудноокисляемыми серосодержащими соединениями (дибензотиофеном и алкил-замещенными дибензотиофенами).
2. Стереоселективное окисление в присутствии хиральных ионных жидкостей не имеет прямого отношения к цели данной диссертационной работы и представление этих результатов не вполне оправдано, хотя они носят оригинальный характер и могут быть положены в основу отдельного исследования.
3. При десульфуризации бензиновой фракции показано влияние концентрации трифторуксусной кислоты на степень обессеривания и

не приведены данные по другим кислотам, хотя в дальнейшем используется серная кислота.

4. При выборе абсорбента в случае обессеривания бензиновой фракции не был использован ацетонитрил, способный эффективно абсорбировать окисленные серосодержащие продукты.
5. При изучении извлечения окисленных серосодержащих соединений были рассмотрены экстракционные и адсорбционные методы и не рассматривались методы связанные с разложением сульфонов и сульфоксидов, которые позволяют отказаться от использования экстрагентов и адсорбентов, а также снизить потерю углеводородных продуктов в ходе десульфуризации.
6. При озонировании водных растворов различных солей не понятно как контролировали количество образовавшихся радикалов $\cdot\text{OH}$, и было ли оно различно в водных растворах солей.

Приведенные замечания не снижают общую высокую оценку диссертационной работы. Представленные в работе научные результаты достоверны и подтверждены комплексом физико-химических методов исследования, а выводы вполне обоснованы. Автореферат и опубликованные работы полностью соответствуют содержанию диссертации.

Диссертация Акопяна Аргама Виликовича является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, позволяющей получать высококачественные виды топлива с ультранизким содержанием серы, что имеет важное значение для современного развития нефтехимической отрасли страны.

Все вышесказанное позволяет сделать вывод о том, что диссертация «Окислительное обессеривание углеводородного сырья перекисью 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

года №842), предъявляемым к работам на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Акопян Аргам Виликович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – Нефтехимия.

Кандидат химических наук
(02.00.13 – Нефтехимия)

Лядов Антон Сергеевич

Должность: заведующий сектором «Химии нефти»

Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

Почтовый адрес: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29

Телефон: +7 (495) 647-59-27 (добавочный 269)

Адрес электронной почты: lyadov@ips.ac.ru

05 февраля 2016 года

Подпись заведующего сектором «Химии нефти» ИНХС РАН Лядова Антона Сергеевича заверяю.

Ученый секретарь ИНХС РАН,

к.х.н.



Ирина Сергеевна Калашникова

В диссертационный совет Д 501.001.97
при федеральном государственном бюджетном
образовательном учреждении высшего
образования «Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова»
от Лядова Антона Сергеевича

Настоящим даю согласие выступить официальным оппонентом на защите диссертации Акопяна Аргама 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. Лядов Антон Сергеевич, гражданин РФ.
2. Кандидат химических наук (02.00.13 – Нефтехимия), заведующий сектором №1 «Химии нефти» ИНХС РАН.
3. Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН).
4. Адрес места работы: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, дом 29. Тел: +7(495)955-42-69, lyadov@ips.ac.ru
5. Основные работы по профилю оппонируемой диссертации:
 - Крылова А.Ю., Куркин В.И., Куликова М.В., Лядов А.С., Сагитов С.А. «Синтез одноатомных спиртов из СО и Н₂ на катализаторах Fe/сибунит» // Химия твердого топлива. –2011. –№4. –С.72-77.
(DOI: 10.3103/S0361521911040069, <http://elibrary.ru/item.asp?id=16525525>).
 - Крылова А.Ю., Кряжев Ю.Г., Куликова М.В., Куркин В.И., Лядов А.С., Сагитов С.А. «Синтез спиртов из СО и Н₂ на Fe-катализаторах, содержащих углеродное волокно» // Химия твердого топлива. –2011. –№5. –С.34-38.
(DOI: 10.3103/S036152191105003X, <http://elibrary.ru/item.asp?id=17056924>).
 - Крылова А.Ю., Панин А.А., Лядов А.С., Сагитов С.А., Куркин В.И., Кряжев Ю.Г. «Железные катализаторы синтеза Фишера-Тропша на основе волокнистого углеродного материала» // Нефтехимия. –2011. –Т.51. –№5. –С.323-329.
(DOI: 10.1134/S0965544111050094, <http://elibrary.ru/item.asp?id=16862723>).

- *Гюльмалиев А.М., Крылова А.Ю., Лядов А.С.* «Термодинамическое изучение системы $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{H}_2 - \text{CO}$ » // Химия твердого топлива. –2012. –№1. –С. 31-38.
(DOI: 10.3103/S0361521912010053, <http://elibrary.ru/item.asp?id=17312967>).
- *Крылова А.Ю., Лядов А.С., Куликова М.В., Хаджиев С.Н.* «Образование диоксида углерода в синтезе Фишера-Тропша на наноразмерных частицах железного катализатора» // Нефтехимия. –2012. –Т.52. –№2. –С.92-96.
(DOI: 10.1134/S0965544112010045, <http://elibrary.ru/item.asp?id=17679710>).
- *Хаджиев С.Н., Крылова А.Ю., Лядов А.С., Куликова М.В.* «Образование спиртов в условиях синтеза Фишера-Тропша на наноразмерных железных катализаторах» // Нефтехимия. –2012. –Т.52. –№4. –С.270-275.
(DOI: 10.1134/S0965544112040032, <http://elibrary.ru/item.asp?id=17780630>).
- *С.Н. Хаджиев, А.Ю. Крылова, М.В. Куликова, А.С. Лядов, С.А. Сагитов* «Синтез Фишера-Тропша в сларри-реакторе в присутствии синтезированных *in situ* в углеводородной среде наноразмерных кобальтсодержащих катализаторов» // Нефтехимия. –2013. –Т.53. –№3. –С.171-176.
(DOI: 10.1134/S0965544113030031, <http://elibrary.ru/item.asp?id=18950953>).
- *С.Н. Хаджиев, С.А. Сагитов, А.С. Лядов, М.В. Куликова, А.Ю. Крылова* «Синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе частицами железокобальтового катализатора, синтезированного *in situ* в углеводородной среде» // Нефтехимия. –2014. –Т.54. –№2. –С.88-94.
(DOI: 10.1134/S096554411401006X, <http://elibrary.ru/item.asp?id=21259008>).
- *Mbongiseni W. Dlamini, David O. Kumi, Tumelo N. Phaahlamohlaka, Anton S. Lyadov, David G. Billing, Linda L. Jewell, and Neil J. Coville* «Carbon Spheres Prepared by Hydrothermal Synthesis – A Support for Bimetallic Iron Cobalt Fischer–Tropsch Catalysts» // ChemCatChem. 2015. V.7. P. 3000. (DOI:10.1002/cctc.201500334, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cctc.201500334/abstract>, IP=4,556).

Кандидат химических наук
02.00.13 – нефтехимия,
заведующий сектором №1
«Химии нефти» ИНХС РАН



Антон Сергеевич Лядов

Ученый секретарь ИНХС РАН,
кандидат химических наук




Ирина Сергеевна Калашникова