

Цех. №12104-49/214,2-40
24-01.2016г.

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИОХ РАН
академик М.П.Егоров

«___» _____ 2016 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Акопяна Аргам 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

Сера является одним из самых распространенных гетероатомов в нефти и различные классы сернистых соединений присутствуют во всех нефтяных фракциях. Высокое содержание серы нежелательно из-за технологических (отравление катализаторов) и экологических причин (образование диоксида серы и кислотные дожди). Поэтому актуален поиск недорогих способов удаления серосодержащих соединений из нефти и продуктов ее переработки. Работа А.В.Акопяна как раз посвящена одному из способов удаления серы – окислительному обессериванию пероксидом водорода в сочетании с экстракционными и адсорбционными методами. В работе проведено окислительное обессеривание как традиционной и синтетической нефти, так и различных продуктов ее первичной и вторичной переработки. На примере окисления сернистых соединений в модельных смесях и нефтяных дистиллятах проведено сравнение каталитической активности солей различных переходных металлов в сочетании с минеральными и органическими кислотами, а также определены условия проведения реакций окисления сернистых соединений и способы извлечения продуктов окисления для получения светлых нефтяных дистиллятов с содержанием серы менее 10 мд.

Научная новизна работы заключается в использовании метода окислительного обессеривания для удаления серосодержащих соединений из различных углеводородных сред (традиционная и сланцевая нефть, газовый конденсат с различных месторождений, прямогонные бензиновые и дизельные фракции, бензин каталитического крекинга). Впервые проведено окислительное обессеривание нефтяной фракции с использованием озона без прямого контакта окислителя с углеводородной средой. Проведено также систематическое исследование возможного протекания побочных реакций. Доказана возможность использования метода окислительного обессеривания для частичного снижения содержания серы в сырых нефтях с переводом из класса с более высоким содержанием серы в класс с меньшим содержанием серы.

Структура диссертации построена по традиционной схеме и состоит из введения, литературного обзора, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы, а также приложения. Литературный обзор посвящен безводородным методам удаления серосодержащих соединений из углеводородной среды. В нем полно отражены все современные тенденции и используемые способы. Наибольшее внимание при этом уделено окислительным способам, данный пункт содержит множество примеров использования метода окислительного обессеривания для удаления сернистых соединений. Важное место в работе занимает изучение каталитической активности солей переходных металлов при окислении различных классов сероорганических соединений, присутствующих в широком диапазоне различных углеводородных фракций, использованных для проведения экспериментов. Для достижения данной цели применялись различные физико-химические методы анализа: ЯМР ^1H спектроскопия, масс-спектрометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, газовая хроматография, хроматомасс-спектрометрический анализ,

термогравиметрический анализ. Достоверность полученных в работе результатов подтверждается использованием широкого спектра физико-химических методов в сочетании с их правильной интерпретацией.

Проведена систематическая работа по определению каталитических составов, проявляющих наибольшую активность, а также поиску оптимальных условий реакций окисления серосодержащих соединений как в различных нефтяных фракциях так и в сырой нефти. Существенное внимание уделено также поиску наиболее оптимального метода извлечения продуктов окисления сернистых соединений из каждой фракции.

Важным достижением работы следует признать разработку универсальной каталитической системы, пригодной для селективного окисления сернистых соединений в сырой нефти, а также различных продуктах ее переработки с возможностью снижения содержания общей серы в светлых нефтяных дистиллятах до уровня стандарта К-5 (менее 10м.д.). К существенным достижениям относится также доказательство отсутствия негативного влияния окислительной каталитической системы на качество моторных топлив, что свидетельствует о высокой селективности реакций окисления сернистых соединений.

Результаты, полученные в работе, имеют высокую практическую ценность и могут быть использованы для создания технологии окислительного обессеривания различных углеводородных сред с помощью пероксида водорода и солей переходных металлов. Для газового конденсата предложена принципиальная технологическая схема проведения окислительного обессеривания. Для образца прямогонной дизельной фракции собрана поточная пилотная установка мощностью 1 л/ч.

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

1. В диссертации проведено окислительное обессеривание прямогонных бензиновой и дизельной фракции, а также образца сырой нефти. Для полноты картины по изучению окислительной активности молибденового катализатора следовало бы добавить раздел по окислительному обессериванию нефтяных остатков, например, мазутов.
2. В качестве катализаторов в работе используются водные растворы солей переходных металлов. Для сравнения следовало бы добавить результаты по окислению сернистых соединений в присутствии твердых катализаторов, содержащих те же соли переходных металлов, что и в водных растворах.
3. В разделе, посвященном окислительному обессериванию нефти, есть результаты по содержанию общей серы в прямогонной бензиновой фракции после проведения окисления сернистых соединений в сырой нефти и показано, что содержание серы в прямогонной бензиновой фракции снижается. При этом нет данных по содержанию серы в прямогонной дизельной фракции после проведения окисления сернистых соединений в сырой нефти.

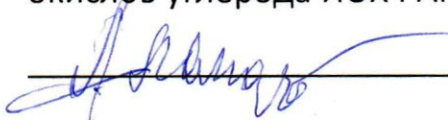
В целом, несмотря на отмеченные недостатки и замечания, диссертация А.В.Акопяна представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, выполненную в актуальной области нефтехимии.

Все вышесказанное позволяет сделать вывод, что диссертация А.В.Акопяна соответствует требованиям, установленным п.9 Положения «О порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительством Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842, предъявляемым к кандидатской диссертации, она является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи,

имеющей важное значение для развития исследований в области сероочистки и создание для этого новых технологий, а ее автор заслуживает Присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия. Автореферат и опубликованные в печати работы полно и правильно отражают содержание диссертации.

Отзыв на диссертацию и автореферат обсужден и одобрен на заседании коллоквиума лаборатории каталитических реакций окислов углерода ИОХ РАН 26 января 2016 г., протокол №352.

Отзыв составил заведующий лабораторией каталитических реакций окислов углерода ИОХ РАН, д.х.н., профессор, член-корреспондент РАН


 _____ А.Л.Лapidус.

Лapidус Альберт Львович, 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, тел. (499) 135-63-93, albert@ioc.ac.ru, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук, заведующий лабораторией.

Подпись А.Л.Лapidуса заверяю

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



 И.К.Коршевец

**ФАНО РОССИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
(ИОХ РАН)**

Ленинский пр., д.47, Москва, 119991
Тел. (499) 137-29-44
Телефакс (499) 135-53-28
E-mail: SECRETARY@ioc.ac.ru
<http://www.ioc.ac.ru>
ОКПО 02699435, ОГРН 1027700304323,
ИНН/КПП 7736029435/773601001

3.12.2015 № 12104 - 208-у.с.

На № _____

Г

Г

**Председателю
диссертационного совета
Д 501.001.97, созданного на базе
Федерального государственного
бюджетного образовательного
учреждения высшего
образования «Московский
государственный университет
им. М.В. Ломоносова»
доктору химических наук,
профессору
Караханову Эдуарду
Аветисовичу**

Глубокоуважаемый Эдуард Аветисович!

Подтверждаю согласие на назначение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) ведущей организацией по 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.

Сведения, необходимые для внесения информации о ведущей организации в автореферат Акопяна А.В. и для размещения на сайте МГУ им. М.В. Ломоносова, прилагаются.

Ученый секретарь ИОХ РАН, к.х.н.



И.К. Коршевец

Сведения о ведущей организации

1. Полное и сокращённое наименование организации: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской Академии Наук» (ФГБУН «ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН»).

2. Место нахождения – Россия, г. Москва.

3. Почтовый адрес: 119991, Ленинский проспект, д. 47.

4. Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет.

1. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М. Процессы производства и регенерации катализаторов/ Термодинамические основы процессов производства и регенерации палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода. LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. KG. Dudweiler Landstr. 99, 66123 Saarbrücken, Germany. 2011, 153 С.

2. Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Билалов Т.Р. и др. Катализаторы: регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса. Казань. Изд. «Бриг». 2015. 264 С.

3. Т.Р. Билалов, Ф.М.Гумеров, Ф.Р.Габитов, Х.Э.Харлампида, Г.И.Федоров, А.А.Сагдеев, Р.С.Яруллин, И.А.Якушев. Синтез и регенерация палладиевых катализаторов с использованием сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2009. Т.4. №2, С. 34-52.

4. Р.Ф.Галлямов, А.А.Сагдеев, Ф.М.Гумеров, Ф.Р.Габитов. Регенерация катализатора «никель на кизельгуре» с использованием сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2010. Т.5. №1, С. 40-51.

5. А.Т.Галимова, А.А.Сагдеев, Ф.М.Гумеров. Исследование растворимости веществ, дезактивирующих катализатор оксид алюминия активный в

сверхкритическом диоксиде углерода // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т.56, Вып. 6, С. 65- 68.

6. F.M.Gumerov, A.A.Sagdeev, R.F.Gallyamov, A.T. Galimova, K.A..Sagdeev. Regeneration of the catalysts by supercritical fluid extraction // Int. J. of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography. 2014. Vol.2, P. 1-14.

7. К.А.Сагдеев, А.А.Сагдеев, Ф.М.Гумеров, Р.Ф.Галлямов. Исследование процесса регенерации алюмопалладиевого катализатора методом сверхкритической флюидной экстракции // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т.57, Вып. 8, С. 64-67.

8. А.Т.Галимова, А.А.Сагдеев, В.З.Кузьмин, Ф.М.Гумеров. Регенерация катализатора «оксид алюминия активный» в среде сверхкритического диоксида углерода // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. 2014. Т.9. №4, С. 32-41.

Ученый секретарь ИОХ РАН



к.х.н. Коршевец И.К.