

В диссертационный совет 02.6.013.95  
при Федеральном государственном  
бюджетном учреждении науки  
Институте общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова  
Российской академии наук

### **ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА**

на диссертационную работу Охлобыстина Андрея Олеговича  
«Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению  
органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного  
сырья сероводорода и тиолов», представленной на соискание ученой степени  
доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты  
химических технологий (химические науки).

Диссертационная работа А.О.Охлобыстина посвящена разработке новых экологически чистых ресурсосберегающих технологий производства энергетических ресурсов в нефтеперерабатывающей отрасли, способствующих существенному снижению негативного воздействия топливно-энергетического комплекса на окружающую среду и климат. Ключевой проблемой нефтехимического комплекса является удаление серосодержащих соединений для улучшения характеристик углеводородного топлива. Комплексное решение проблемы извлечения кислых сернистых соединений из углеводородного топлива и применения их в современном органическом синтезе с участием углеводородов и гетероциклических соединений, выполненное диссертантом, безусловно является актуальным и способствует решению многих технических задач.

**Научная новизна работы** характеризуется созданием основ новых технологических процессов превращения извлечённого сероводорода и

тиолов в широкий спектр ценных органических соединений серы. Используются и усовершенствованы такие современные методы, как электрохимическое и микроволновое воздействия на реагирующие соединения и обеспечивающие протекание реакции в более короткое время и с меньшими энергетическими затратами. Диссертантом продемонстрированы возможности получения широкого спектра органических соединений серы при взаимодействии активированными электрохимическими методами до ион-радикальных и радикальных форм сероводорода и тиолов с циклоалканами, алкенами, ароматическими углеводородами, гетероароматическими соединениями. В диссертации использован также альтернативный подход к синтезу. Извлечённые из углеводородного сырья сероводород и тиолы диссертант предлагает вовлекать в синтез органических соединений с использованием метода микроволнового облучения. Подобный подход также относится к экспресс-методам и отличается достоверностью и экологичностью. Следует особо отметить, что диссертанту удалось получить функциональные производные серы на основе инертных циклоалканов.

Разработан новый адсорбент, обладающий высокой поглотительной способностью по отношению к сероводороду и тиолам на основе доступного силикагеля и карбоксилатов переходных металлов и научно обоснован выбор оптимальных исходных параметров силикагеля (размеры пор, время и мощность ультразвуковой обработки носителя). Квантово-химические расчёты подтвердили экспериментально определённое преимущество пивалатов переходных металлов в процессе адсорбции, а также позволили определить оптимальный качественный и количественный состав растворителя для регенерации адсорбентов и конечный состав солей на поверхности адсорбента после адсорбции. Заслуживает внимания обнаруженная диссертантом модификация носителей (силикагеля и оксида алюминия) комплексами переходных металлов с редокс-активными лигандами, способными к регенерации кислородом воздуха после удаления сернистых примесей.

В совокупности, названные выше результаты исследования определяют научную новизну диссертационной работы.

**Значимость результатов работы для практики.** Создано новое научное направление с разработкой комплексного подхода к проблеме удаления и практического использования токсичных кислых сернистых примесей углеводородного топлива. Пионерский подход базируется на эффективном извлечении сероводорода и низкомолекулярных тиолов из углеводородов абсорбцией ионными жидкостями и адсорбцией носителями модифицированными комплексами редокс-активными лигандами. Так, удалось модифицировать носитель  $Al_2O_3$ , что позволило существенно снизить содержание кислых сернистых компонентов в дизельном топливном мазуте. Применение ультразвука при адсорбционной очистке привело к эффективному обессериванию бензиновых фракций.

Получены значительные практические результаты. Предложены принципиально новые технологические схемы экстрактивной и абсорбционной сероочистки, позволяющие в энергосберегающих условиях получать топливо с нормативными показателями по содержанию серы. Предложен альтернативный энергосберегающий и экологически безопасный микроволновой синтез органических моно-, ди- и полисульфидов на основе сероводорода и углеводородов различного строения, позволяющий вести синтез в отсутствии растворителя.

В работе гармонично показана связь химических аспектов работы и технологических решений для отдельных случаев. Существенным достоинством работы является чёткая перспектива реализации полученных научных и технологических решений.

**Достоверность полученных результатов и выводов** подтверждена использованием совокупности современных физико-химических методов исследования, таких как: ИК-, УФ-видимая спектроскопия, ЭПР, ЯМР, масс-спектрометрия, хроматография на основе ионных жидкостей, атомно-

адсорбционная спектрометрия и др., а также проведением квантово-химических расчётов. Основное содержание диссертационной работы отражено в 64 публикациях, 22 из которых изданы в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus. По материалам работы получено 6 патентов на изобретение, издана одна монография.

По работе можно сделать следующие замечания.

1. В работе подробно представлены процессы обессеривания (экстракция и адсорбция), исследованы и обоснованы условия осуществления данных процессов. Логичным завершением исследования этих процессов является представление технологических схем. Однако в диссертации отсутствует более полная технологическая схема, которая поясняла бы, например, процесс абсорбции с электрохимическим синтезом. В практическом отношении это было бы весьма полезно.
2. В процессах экстракции применялись достаточно дорогие растворители – ионные жидкости. Насколько целесообразно использование ионных жидкостей в промышленности?
3. В диссертации не приведены физико-химические характеристики ионных жидкостей, которые были использованы для экстракции сернистых примесей из углеводородных сред. Целесообразно было привести температуры кипения, плотность, значения электропроводности и др. параметры, а также подробнее остановиться на возможных потерях ионных жидкостей во время процесса регенерации.
4. Как известно, повышенный интерес в области адсорбционной сероочистки углеводородных топлив вызывают цеолиты. Следовало более подробно обосновать какими преимуществами обладает использованный в работе промышленный силикагель по сравнению с другими адсорбентами.



5. При экстракции классическими растворителями время контакта, как правило, составляет единицы минут. Чем можно объяснить время экстракции ионными в 30 минут?
6. В работе мало уделено внимания дальнейшему использованию отработанных сорбентов, как они будут утилизироваться? В работе делается акцент на экологически безопасные подходы, но в данном случае не ясно будут ли образовываться новые отходы и насколько они безопасны.

Указанные вопросы и замечания не снижают научной и практической ценности проведенных исследований и не влияют на общую положительную оценку работы, выполненной на высоком научном уровне.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Охлобыстина Андрея Олеговича «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов» является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, отличающейся научной новизной и практической значимостью; совокупность результатов диссертации Охлобыстина А.О. можно квалифицировать как решение научно и практически значимых задач химической технологии. Диссертационная работа Охлобыстина А.О. полностью соответствует требованиям пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (ред. от 11.09.2021 г.) и пп. 2.1-2.5 «Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном учреждении науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук», утвержденного Приказом директора ИОНХ РАН от 18.01.2022 г. № 11, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

В целом, не вызывает сомнений тот факт, что по научному уровню и объему проведенных исследований, Охлобыстин Андрей Олегович достоин присуждения ему степени доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки).

Заслуженный деятель науки и техники РФ,  
доктор технических наук, профессор,  
главный научный сотрудник лаборатории  
теоретических основ химической технологии  
ФГБУН «Института общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова» РАН

Н.Н. Кулов

Подпись Н.Н. Кулова заверяю



Сведения об оппоненте

по диссертационной работе Охлобистина Андрея Олеговича «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Фамилия Имя Отчество оппонента	Кулов Николай Николаевич
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	05.17.08 Процессы и аппараты химических технологий
Ученая степень и отрасль наук	Доктор технических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук
Подразделение	Лаборатория теоретических основ химической технологии
Занимаемая должность	Главный научный сотрудник
Почтовый индекс, адрес	119991, Москва, Ленинский проспект, 31
Телефон	7-495-9520787
Адрес электронной почты	<a href="mailto:info@igic.ras.ru">info@igic.ras.ru</a>

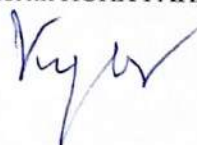
**Список публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 15 публикаций):**

1. Барабаш В.М., Белевицкая М.А., Кулов Н.Н. / О влиянии следовых течений на процессы тепло- и массообмена в аппаратах с перемешивающими устройствами // Теоретические основы химической технологии. 2022. Т. 56. № 1. С. 3-10.
2. Мешалкин В.П., Кулов Н.Н., Панченко С.В., Дли М.И., Бобков В.И., Черновалова М.В. / Гидродинамические аспекты гетерогенных реакций восстановления и растворения с выделением пузырьков газа // Теоретические основы химической технологии. 2021. Т. 55. № 4. С. 428-441.
3. Polkovnichenko A.V., Lupachev E.V., Voshkin A.A., Kulov N.N. / Effect of sulfolane, dimethyl sulfoxide, and n-methyl-2-pyrrolidone on relative volatility of a 2,2,2-trifluoroethanol-isopropanol azeotropic system // Journal of Chemical and Engineering Data. 2021. Т. 66. № 3. С. 1238-1248.
4. Magomedbekov E.P., Rastunova I.L., Kulov N.N. / Water distillation as a method for separation of hydrogen and oxygen isotopes: state of the art and prospects // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. Т. 55. № 1. С. 3-15.
5. Meshalkin V.P., Kulov N.N., Panchenko S.V., Dli M.I., Bobkov V.I., Chernovalova M.V. / Hydrodynamic aspects of heterogeneous reduction and dissolution reactions with the evolution of gas bubbles // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2021. Т. 55. № 4. С. 594-607.
6. Мясников С.К., Тихонов А.Ю., Кулов Н.Н. / Кинетика реагентного осаждения: общие эволюционные закономерности различных моделей // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 135-143.



7. Лотхов В.А., Квашнин С.Я., Кулов Н.Н. / Эффект разделяющего агента в экстрактивной дистилляции // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 1. С. 45-51.
8. Мясников С.К., Тихонов А.Ю., Кулов Н.Н. Кинетика реагентного осаждения: общие эволюционные закономерности различных моделей // Теоретические основы химической технологии. 2020. Т. 54. № 2. С. 135-143.
9. Myasnikov S.K., Tikhonov A.Y., Kulov N.N. / Kinetics of chemical precipitation: general evolutionary patterns in different models // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Т. 54. № 2. С. 249-257.
10. Kulov N.N., Ochkin A.V. / Method for calculating the density of mixed solutions of strong electrolytes // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2020. Т. 54. № 6. С. 1223-1228.
11. Лупачев Е.В., Полковниченко А.В., Квашнин С.Я., Лотхов В.А., Кулов Н.Н. / Технология периодической реакционной дистилляции на примере получения бромдифторуксусной кислоты // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 1. С. 3-14.
12. Lupachev E.V., Polkovnichenko A.V., Kvashnin S.Y., Lotkhov V.A., Kulov N.N. / Batch reactive distillation in bromodifluoroacetic acid synthesis technology // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2019. Т. 53. № 1.
13. Лупачев Е.В., Захлевный А.В., Квашнин С.Я., Лотхов В.А., Кулов Н.Н. / Парожидкостное равновесие бинарных составляющих четырехкомпонентной системы  $\text{BRCF}_2\text{COOCH}_3\text{-CF}_3\text{COOH-BRCF}_2\text{COOH-CF}_3\text{COOCH}_3$  // Теоретические основы химической технологии. 2018. Т. 52. № 3. С. 239-250.

Главный научный сотрудник  
лаборатории теоретических основ химической технологии ИОНХ РАН,  
заслуженный деятель науки и техники РФ,  
д.т.н., профессор



Н.Н. Кулов

Подпись Н.Н. Кулова заверяю

