

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

Актуальность темы исследований

В диссертационной работе Охлобыстина Андрея Олеговича рассмотрена *актуальная* научная проблема по созданию непрерывного процесса, включающего использование сернистых отходов, образующихся при облагораживании углеводородных сред, в полезное сырье для дальнейшего использования. Междисциплинарный подход к комплексному решению проблемы извлечения сернистых соединений из базисных углеводородных фракций моторных топлив с последующим их превращением в ценные сернистые соединения позволили диссертанту предложить научно-технические решения, направленные на создание энерго- и ресурсосберегающих технологий. Диссертационное исследование отвечает современным экологическим подходам и способствует очистке углеводородного топлива до нормативных значений и получению широкого спектра органических соединений серы с применением современных инструментальных методов – электро- и микроволнового синтезов.

Проведенные исследования, отраженные в диссертации, базируются на анализе большого массива литературных источников преимущественно последнего десятилетия, которые отражают современные тенденции в области очистки углеводородных фракций от сероводорода и тиолов абсорбционными методами с применением ионных жидкостей и адсорбционных с использованием модифицированных адсорбентов, а также синтеза органических соединений серы с применением микроволнового облучения и электрохимических подходов. Литературный обзор производит впечатление целостной картины, в которой все разделы логично связаны между собой. Обосновано, что извлеченные сероводород и тиолы достаточно инертны и для повышения их реакционной способности необходим их перевод в ион-радикальную или радикальные формы. Все разделы литературного обзора проиллюстрированы соответствующими технологическими решениями, уравнениями осуществляемых реакций, приведены вероятные механизмы взаимодействия реакционноспособных интермедиатов с нейтральными органическими соединениями.

Научная новизна диссертационной работы Охлобыстина А.О. заключается в разработке методов и технологий синтеза ценных органических производных серы на основе доступных органических субстратов (циклоалканов, алкенов, ароматических и гетероароматических углеводородов и др.) с применением экологически безопасных технологических процессов электро- и микроволнового синтеза на основе извлеченных токсичных сернистых компонентов углеводородных топлив, что позволяет существенно повысить эксплуатационные и экологические характеристики моторных топлив.

Следует выделить наиболее значимые результаты, полученные в ходе выполнения диссертационной работы.

1. Разработан и хорошо аргументирован экспериментальными данными и теоретическими расчетами процесс, включающий синтез ионной жидкости, применение ее для экстракции тиолов и сероводорода, регенерация, а также направление раствора ионной жидкости с сернистыми компонентами на электросинтез. При отсутствии других реагентов в системе сероводород и

тиолы на аноде окисляются до соответствующих катион-радикалов, фрагментирующихся затем с выбросом протона в радикалы, затем происходит их ди-, три- и полимеризация. Процесс хорошо регулируется заданным значением потенциала электролиза и его продолжительностью. Диалкилполисульфиды обладают антиканцерогенным действием и могут быть рекомендованы для дальнейшего применения при совершенствовании предложенного процесса. Если в раствор добавить другие органические соединения, то при электролизе происходит их S-функционализация, что также приводит к образованию соединений с практически полезными свойствами.

2. Приведены в работе новые данные по обессериванию углеводородных сред с использованием адсорбентов, модифицированных комплексами переходных металлов. Рассмотрены два новых типа комплексов – карбоксилаты (ацетаты, пивалаты, малонаты) и комплексы с редокс-активными лигандами. В первом случае сероводород и тиолы реагируют по металлоцентру, образуя соответствующие сульфиды. Данный процесс необратимый и при регенерации адсорбента изопропиловым спиртом идет удаление сульфидов и требуется подпитка носителя новой порцией модификатора. Во втором случае в процессе обессеривания главным образом участвуют лиганды, металлоцентр выполняет только координирующую функцию. Лиганды окисляют кислые сернистые компоненты до соответствующих ион-радикалов. Регенерация данных комплексов происходит при продувке кислорода воздуха. Важно отметить, что это новаторский подход, легко регенерирующиеся адсорбенты имеют большие перспективы для использования в промышленности. В работе подробно рассмотрены методы приготовления новых адсорбентов, оптимизированы основные параметры: концентрация модификаторов, условия обработки ультразвуком при закреплении комплексов на поверхности носителя, размер пор адсорбента, число циклов и другие данные. Приведенная принципиальная технологическая схема по адсорбционной очистке углеводородного топлива от сероводорода и тиолов логична и не вызывает вопросов и замечаний. Полученное в результате адсорбционной сероочистки модельное и реальное топливо соответствует нормативным показателям.

3. Сильной стороной диссертации является применение извлеченных токсичных компонентов углеводородного сырья (сероводорода и тиолов) в целенаправленном синтезе органических соединений серы, обладающих практически полезными свойствами. Для этой цели в работе предложены современные инструментальные методы, отличающиеся своей доступностью, управляемостью, экологичностью, а также значительной экономией энергии и реагентов. К таким методам относятся электро- и микроволновой синтезы, которые в последние годы стремительно набирают популярность. В задачи исследования не входило получение новых соединений – диссертантом продемонстрированы новые современные возможности вовлечения извлеченных сернистых компонентов во взаимодействие с соединениями, многие из которых содержатся в углеводородном сырье: циклоалканами, ароматическими соединениями. Спектр рассматриваемых субстратов достаточно широкий и включает также алкены, циклоалкены, дикетоны, гетероароматические соединения. Рассматриваются реакции как циклизации, так и рециклизации с участием сероводорода. Обращение функции электрода с анодной на катодную позволяет менять направление реакции. Основным достоинством применяемых в работе физических методов воздействия на сернистые реагенты является отсутствие окислителей и восстановителей: при электрохимическом подходе эту роль выполняет электрод, являясь окислителем или восстановителем, а во втором случае – микроволновое облучение, вызывающее гомолитический разрыв связей и образование активных тиильных или алкилтиильных радикалов. Рассмотренные процессы можно масштабировать, что подтверждают данные литературного обзора.

4. В работе широко использованы квантово-химические расчеты, которые удовлетворительно согласуются с экспериментальными исследованиями. Данные тепловых эффектов взаимодействия карбоксилатов переходных металлов с сероводородом и тиолами указали на преимущественное образование в качестве конечного продукта независимо от строения алкильного заместителя сульфида металла, что подтверждает эксперимент и метод рентгеноспектрального микроанализа. Квантово-химические расчеты объясняют меньшую активность малонатов цинка по

сравнению с пивалатами в процессах обессеривания. Важную роль теоретические расчеты в работе выполняют для обоснования механизма превращений (особенно с циклоалканами) в электро- и микроволновом синтезах.

Достоверность полученных в работе данных подтверждена применением широкого спектра современных физико-химических методов анализа таких как УФ- и ИК-спектроскопия, ЭПР, масс-спектрометрия, хроматография с колонками на основе ионных жидкостей, энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектроскопия, рентгеноспектральный микроанализ (РСМА), метод пламенной атомно-адсорбционной спектрометрии, циклической вольтамперометрии и др. Диссертант хорошо ориентируется во всех методах и грамотно по назначению их использует. Применение совокупности перечисленных методов подтверждает правомерность сделанных по работе *выводов*.

Практической значимость. В первую очередь, следует отметить, что в результате разработанных новых абсорбционных и адсорбционных подходов по излечению сероводорода и тиолов из углеводородных продуктов позволяют получать топливо, отвечающее нормативным показателям. Для извлеченных сернистых примесей разработаны энергоэффективные подходы (электросинтез и МВО) получения органических соединений, обладающих полезными свойствами. Таким образом были разработаны атомэкономичные синтезы сернистых соединений на основе алкенов, циклоалканов, ароматических и гетероциклических углеводородов и 1,5-дикетонов. Полученные соединения, особенно на основе пространственно-затрудненных фенолов и циклоалканов, обладают высокой биологической активностью: противораковыми свойствами и СОД-протекторными. Поскольку сульфид цинка, как известно, обладает противоклещевым и противогрибковым действием, силикагель, модифицированный карбоксилатами цинка, после адсорбции кислых сернистых примесей, рекомендован для дальнейшего применения в дорожном строительстве после дополнительной обработки.

Научная апробация диссертационного исследования представлена 64 печатными работами, в том числе одной монографией, 23 статьями,

рекомендованными ИОНХ РАН для защиты в диссертационных советах, получено 6 патентов на изобретение. Публикации отражают содержание диссертации и полученных научных результатах.

Вместе с тем по работе имеются некоторые вопросы и замечания.

1. Для удаления сероводорода и тиолов в работе рекомендуется применение экстракционных и адсорбционных подходов. Какой метод является наиболее эффективным и по каким параметрам?

2. В диссертационной работе в качестве альтернативной ионной жидкости рассматривается соль бромид 1-бутил-3-метилимидазолия, которая находится в твердом агрегатном состоянии и имеет температуру плавления 85°C. Насколько целесообразно использовать для решения поставленных задач данную ИЖ?

3. Не показано как происходит демеркаптанализация в мазуте, меняется ли при этом общее содержание серы? Подразумевается ли в дальнейшем удаление добавленных координационных соединений?

4. Почему в работе не использовали реактор со стационарным слоем адсорбента? Каким образом исключается унос порошкообразного адсорбента очищенной бензиновой фракцией?

5. В диссертационной работе содержатся некоторые неточности.

Так, схемы 2.14 на стр. 145 и 2.17 на стр. 147 приведены с плохо читаемыми стрелками, обозначающими перенос электрона, что затрудняет восприятие механизма. На стр. 211(МВО) по тексту должны быть ссылки на рисунок 2.51 и данные таблицы 2.40, в то время как указаны ссылки на рисунок 2.40.

6. В выводах целесообразно было рекомендовать использование адсорбционной сероочистки в качестве перспективного процесса доочистки товарных бензинов до ужесточающихся нормативных требований по содержанию серы.

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

Заключение

В результате проведенного оппонентом анализа текста диссертации, автореферата и публикаций Охлобыстина А.О. можно заявить, что поставленные задачи выполнены, а цель работы достигнута. Представленные в работе научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, являются обоснованными. Автореферат и публикации полностью отражают содержание диссертации.

Диссертационная работа Охлобыстина Андрея Олеговича, посвященная разработке комплексного подхода по извлечению кислых сернистых компонентов углеводородного топлива и дальнейшему использованию сероводорода и тиолов в электро- и микроволновом синтезе с целью получения органических соединений серы с практически полезными свойствами, а также разработки научных основ химической технологии с применением современных методов «зеленой» химии, безусловно, является актуальной, имеет фундаментальное и практическое значение.

Таким образом, диссертация Охлобыстина А.О. «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов» обладает научной новизной, практической значимостью, является самостоятельной и завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена проблема повышения качества углеводородных продуктов и получения на основе токсичных сернистых компонентов соединений, обладающих полезными свойствами, в том числе биологической активностью.

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа **Охлобыстина Андрея Олеговича** является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, имеющая научную новизну и практическую значимость; совокупность результатов диссертации Охлобыстина А.О. можно квалифицировать как решение научно и практически значимой проблемы и ряда важных 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 А.О. достоин присуждения степени доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Заведующий кафедрой «Технологии в энергетике и нефтегазопереработке»
ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»
д.т.н., профессор,
заслуженный деятель науки РТ

А.Г. Лаптев

Шифр специальности, по которой
защищена докторская
диссертация Лаптева А.Г.
05.17.08 – Процессы и аппараты химической технологии.

Подпись А.Г.Лаптева заверяю



Адрес: ФГБОУ ВО КГЭУ 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51
Тел. 519-42-54, tvt_kgeu@mail.ru

Сведения об оппоненте

по диссертационной работе 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

Фамилия Имя Отчество оппонента	Лаптев Анатолий Григорьевич
Шифр и наименование специальности, по которой защищена диссертация	05.17.08 – Процессы и аппараты химической технологии
Ученая степень и отрасль наук	Доктор технических наук
Ученое звание	Профессор
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет»
Подразделение	Кафедра технологии в энергетике и нефтегазопереработке
Занимаемая должность	Заведующий кафедрой
Почтовый индекс, адрес	420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51
Телефон	(843) 519-42-54
Адрес электронной почты	kgeu@kgeu.ru

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

1. Experimental investigation and modeling of transfer phenomena in heat exchangers with a volumetric intensifier /A.G. Laptev & T.M. Farakhov//International Journal of Energy for a Clean Environment 21(1):15–24
2. Numerical Estimation of the Heat and Mass Transfer Efficiency Considering Nonuniformity in Water and Air Distribution / E. A. Lapteva, E. Yu. Stolyarova and A. G. Laptev//Thermal Engineering, 2020, Vol. 67, No. 4, pp. 234–240.
3. Modeling of processes of gas cooling by contact with a liquid and updating of column apparatuses / T. M. Farakhov and A. G. Laptev//Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 55, Nos. 3-4, July, 2019
4. Mathematical Model of Mass Transfer in Randomly Packed Columns with Phase Maldistribution/ A. G. Laptev and T. M. Farakhov// Journal of Engineering Thermophysics, 2019, Vol. 28, No. 3, pp. 392–399.
5. A Mathematical Model and Design Calculation of a Thermal Deaerator with a Bubbling Storage Tank/ A. G. Laptev and E. A. Lapteva//Thermal Engineering, 2019, Vol. 66, No. 9, pp. 681–686.

6. Efficiency of the process of heating of fuels and oils in intensified heat exchangers / A. G. Laptev, T. M. Farakhov and E. P. Afanas'ev// Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 54, Nos. 9-10, January, 2019
7. Modeling the Process of Sorption for the Purification of Waste Water from Petroleum Products and Heavy Metals/ E. S. Dremicheva and A. G. Laptev//Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2019, Vol. 53, No. 3, pp. 355–363.
8. Comparative Thermohydraulic Efficiency of Processes in Channels with Chaotic Packing/ A. G. Laptev, T. M. Farakhov and E. P. Afanas'ev//Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2018, Vol. 52, No. 5, pp. 853–858.
9. Thermohydraulic efficiency of the process of cooling of water in miniature cooling towers with regular packing / E. A. Lapteva, E. Yu. Stolyarova, and A. G. Laptev// Chemical and Petroleum Engineering, Vol. 54, Nos. 3–4, July, 2018
10. Nikolaeva L.A., Laptev A.G., Iskhakova R.Y. Improving the efficiency of wastewater biological treatment at chemical plants // Water Resources. 2018. T. 45. № 2. С. 231-237.
11. Laptev A.G., Karpeev S.V., Lapteva E.A. / Modeling and modernization of tray towers for reactive distillation processes // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. T. 52. № 1.
12. Laptev A.G., Basharov M.M. / Mathematical model of transfer and deposition of finely dispersed particles in a turbulent flow of emulsions and suspensions // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 2018. T. 91. № 2. С. 355-363.
13. Laptev A.G., Lapteva E.A. / A Model of heat and mass transfer in gas phase in axial and turbulent dispersed annular flows // Journal of Engineering Thermophysics. 2018. T. 27. № 1. С. 45-50.
14. Laptev A.G., Lapteva E.A., Shagieva G.K. / Efficiency of water purification from dissolved gases under weak and strong phase interaction in film degassers // Thermal Engineering. 2018. T. 65. № 4. С. 226-231.

Заведующий кафедрой

«Технологии в энергетике и нефтегазопереработке»

ФГБОУ ВО «Казанский государственный

энергетический университет»,

заслуженный деятель науки РТ, д.т.н., профессор

А.Г. Лаптев

Подпись А.Г. Лаптева заверяю

