

УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИНХС РАН

д.х.н. чл.-корр. РАН А. Л. Максимов



14 мая 2022 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук» на диссертационную работу Охлобыстина Андрея Олеговича «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

Общая характеристика работы. Диссертационная работа Андрея Олеговича Охлобыстина посвящена разработке комплексного подхода к извлечению кислых сернистых примесей (сероводорода и тиолов) из углеводородного топлива и применению их в современном органическом синтезе.

Наиболее эффективным методом удаления кислых сернистых примесей являются гидрогенизационные процессы, реализуемые на нефтеперерабатывающих заводах, обладающих необходимыми мощностями по выработке водорода для гидрогенолиза. Однако для малотоннажных нефтеперерабатывающих предприятий такие установки являются энергозатратными. В этом случае необходимо искать альтернативные доступные варианты, как например, использующие экстракционную и адсорбционную сероочистку, которые, к тому же, позволяют извлекать сернистые соединения в исходном виде.

Актуальность работы. Рациональное использование природных ресурсов требует развития новых комбинированных подходов к решению данной проблемы. Сокращение или исключение опасных веществ при получении любых химических продуктов находится в соответствии с основами концепции «зеленой» химии.

Сероводород и низкомолекулярные тиолы, имеющиеся в составе топливных фракций, являются доступными сернистыми реагентами для сульфидирования различных углеводородов, направленного на получение биологически активных веществ, что имеет значительный потенциал как для органического синтеза, так и для глубокой и безотходной переработки нефтепродуктов.

Значимость и новизна результатов исследований. На всех этапах решения поставленной задачи автором предложены новые экологически чистые и ресурсосберегающие подходы, которые дают возможность снизить отрицательное воздействие на окружающую среду.

Структура и объём работы. Диссертационная работа Охлобыстина А.О. построена традиционно и включает разделы по анализу современных исследований в изучаемой области, обсуждение полученных результатов и экспериментальную часть.

Несмотря на разнопрофильную направленность исследований, **литературный обзор** четко структурирован и разделы логично переходят друг в друга. Обращает внимание цитирование большого числа работ за последние 10 лет, что указывает на перспективность и современность диссертационного материала. Число публикаций по сероочистке неуклонно растет, и наибольший рост демонстрируют публикации по адсорбционной очистке, в то время как число публикаций по экстракционной сероочистке практически не изменяется.

В своей работе А.О. Охлобыстин предлагает применение ионных жидкостей (ИЖ) для экстракции сероводорода и тиолов с последующим превращением данных соединений в электрохимических условиях или при воздействии микроволнового облучения (МВО) в практически полезные соединения серы, в том числе, биологически активные. В работе детально рассмотрено использование производных пиридиниевых и имидазолиевых солей в качестве ИЖ для достижения упомянутой выше цели и выбраны оптимальные условия экстракции (температура, продолжительность процесса, соотношение реагентов и кратность). Проведены процессы экстракции не только на модельных соединениях, но и на различных фракциях конденсата Астраханского ГКМ и мазута, позволившие получить топливо с нормативными показателями по сернистым примесям. На основании проведенных экспериментов по экстракции предложена технологическая схема, которая включает в себя блок синтеза ионной жидкости $[BMPy]BF_4$ и отгонки ацетона, основной блок экстракции, а также блок регенерации ионной жидкости.

В работе также изучен экологически чистый и энергосберегающий адсорбционный метод удаления кислых сернистых компонентов с использованием новых адсорбентов, полученных пропиткой оксидов кремния и алюминия карбоксилатами переходных

металлов (Cu, Ni, Co, Zn) и комплексами с редокс-лигандами. Преимуществом карбоксилатных комплексов переходных металлов, которые являются производными уксусной, пивалиновой или малоновой кислот, является возможность получения высокого содержания металлоцентров на поверхности адсорбента, учитывая, что данные соединения являются полиметаллическими кластерами различной структуры. Кроме того, хорошая растворимость их в углеводородных средах позволяет получать необходимые концентрации комплексов и избегать нежелательного гидролиза. Для карбоксилатов проведены предварительные квантово-химические расчеты, подтвердившие образование достаточно прочных комплексов с поверхностью адсорбента – диоксида кремния. Значительная часть экспериментов по адсорбции сероводорода и тиолов связана с выбором оптимальных условий, для чего диссертантом рассмотрено влияние размера пор носителя на эффективность поглощения сернистых примесей, влияние мощности ультразвука и продолжительности обработки на закрепление модификаторов на поверхности, температурный и концентрационный факторы. С учетом оптимизированных параметров были приготовлены модифицированные карбоксилатами адсорбенты, которые продемонстрировали хорошую эффективность при удалении сероводорода и тиолов из модельного топлива и бензиновых фракций. Квантово-химические расчеты энергии возможных путей превращения сероводорода и алкантиолов при взаимодействии с карбоксилатами переходных металлов показали, что природа углеводородного радикала не оказывает существенного значения на энергетику превращений и приводит к образованию сульфидов металлов. Принципиальная технологическая схема, представленная в диссертации, выглядит убедительно. На основании расчетов для различных комбинаций растворителей и результатов проведенных экспериментов выбран, как наиболее эффективный, сольвентный метод регенерации насыщенных сернистыми соединениями адсорбентов при комнатной температуре 25°C и давлении, близком к атмосферному, с последующей термической активацией при температуре 100°C. Установлено, что наиболее эффективным экстрагентом (до 96%) является изопропиловый спирт. Оптимальным является трехкратное использование регенерированного адсорбента. Диссертант во всех случаях отдает предпочтение для модификации носителей карбоксилатам цинка, исходя из безопасности сульфида цинка, образующегося в результате взаимодействия комплексов с сероводородом и алкилтиолами на поверхности нетоксичного силикагеля. В работе приведены ссылки, подтверждающие использование сульфида цинка в качестве противоклецевого реагента, и, возможно, дальнейшие исследования помогут реализовать на практике отработанный адсорбент и не создавать новых отходов.

В качестве еще одного типа модификаторов адсорбентов (оксидов кремния и алюминия) предлагается ранее для этой цели не рассматривавшийся тип соединений – комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами - семихинондииминовые комплексы Ni(II), Pt(II), Pd(II), а также семихинониминотиолатные комплексы Ni(II) и Pt(II). Автором показано, что данные комплексы регенерируются кислородом воздуха и сохраняют активность в течение 5-6 циклов.

Принципиально новым направлением диссертационной работы А. О. Охлобыстина является использование современных экологически чистых экспресс-методов – электрохимический и микроволновой синтезы - для получения ценных органических соединений серы из извлеченных токсичных примесей углеводородного топлива. Для инициирования электрохимических процессов использованы различные методы активации: анодная активация сероводорода и алкантиолов до активных катион-радикальных форм, восстановительная активация, воздействие оснований, позволяющих генерировать тиолат-анионы, воздействие электромедиаторов для снижения энергетического барьера. В случае микроволнового синтеза, протекающего по радикальному механизму, также рассмотрены оптимальные условия процессов: мощность, время воздействия облучения и другие параметры.

Наиболее **интересными и значимыми результатами** данной работы является создание принципиально нового методологического подхода, сочетающего удаление токсичных сероводорода и меркаптанов из углеводородного топлива и вовлечение их в синтез органических соединений серы, обладающих практически полезными свойствами. Работа является пионерской и имеет большие перспективы для дальнейшего развития технологий в исследуемой области.

Применение новых модификаторов силикагеля в виде карбоксилатов переходных металлов, позволяющее обессеривать углеводородное топливо до достижения стандартных значений, может быть рекомендовано для использования на небольших добывающих и перерабатывающих предприятиях, где гидроочистка является экономически невыгодной.

В работе убедительно показаны преимущества электрохимического синтеза, позволяющего применять электрод вместо расходуемых окислителей или восстановителей, эффективно управлять процессом синтеза путём регулирования параметров тока и проводить все процессы при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Работа обладает несомненной **практической значимостью**, которая заключается в получении очищенного от кислых сернистых примесей углеводородного топлива с нормативными показателями по сере и разработке эффективных методов синтеза, отвечающих принципам «зеленой» химии, органических соединений серы с полезными

свойствами, такими как антиоксидантная и противоопухолевая активность, противоклещевое действие и др.

Диссертационная работа удовлетворяет критериям новизны и практической значимости. Работа по своему содержанию соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Таким образом, диссертация Охлобыстина Андрея Олеговича представляет собой законченную научно-исследовательскую работу, посвящённую решению важных задач химической технологии. Применяемые в данной работе физико-химические методы анализа (ЭПР, ИК, УФ-видимая спектроскопия, ЯМР, масс-спектрометрия, хроматография с колонками на основе ионных жидкостей, атомно-адсорбционная спектрометрия, рентгеноспектральный микроанализ, циклическая вольтамперометрия) и др., а также квантово-химические расчеты обеспечивают достоверность полученных научных результатов. Интерпретация полученных результатов убедительна, и сформулированные выводы логически обоснованы. По материалам диссертации издана одна монография, 21 статья в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, получено 6 патентов на изобретение. Работа была доложена на 15 международных и 22 отечественных научных конференциях.

По диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Несомненным достоинством технологического аспекта работы является предложенная автором логико-информационная модель химической технологии комплексной утилизации сероводорода и низкомолекулярных алкантиолов нефтепродуктов, объединяющая все предложенные подходы. Однако вовлечение сероводорода и тиолов в синтез ценных сероорганических соединений нацелен на изучение превращений субстратов и потенциальное выявление их биологически активных свойств. Было бы гораздо веселее, если бы синтез был направлен на получение конкретных соединений серы.
2. Не совсем корректно предлагать утилизацию тиолов в условиях их электрохимического окисления с использованием ИЖ как альтернативу электрохимическому окислению в среде растворителя, т.к. диссертантом отмечено торможение реакции ввиду высокой вязкости ИЖ, и этот недостаток смягчается добавлением растворителя. Другими словами, автор не исключает растворитель из реакционной среды, а вводит новый компонент каталитической системы - ИЖ, что приводит к повышению стоимости технологии и увеличению объёма стоков.

3. Связывание микроволнового синтеза для получения ценных органических соединений серы с экономией энергии не является бесспорным, т.к. этот метод требует применения специального, довольно энергозатратного оборудования и вовлечения ценных химических субстратов: циклоалканов C₅-C₈, циклоалкенов C₅-C₈ и т.п.
4. В технологической схеме на стр. 95 диссертации подача ионной жидкости в первый экстрактор осуществляется снизу, а дизельной фракции сверху, в то время как подача во второй и третий экстракторы производится в обратном порядке. Возможно, в схеме допущена неточность.
5. Экстракционная очистка мазута, предложенная автором, предполагает использование слишком больших количеств ИЖ.
6. В работе достаточно подробно рассмотрена информация, относящаяся к удалению сернистых примесей из различных фракций топлива с использованием как ионных жидкостей, так и модифицированных адсорбентов. Однако остаётся неясным, какой из исследованных способов, по оценкам автора, наиболее целесообразно применять при обессеривании мазута.
7. Принципиальную технологическую схему адсорбционной сероочистки на с. 126 диссертации следовало привести в альбомном формате для удобства прочтения, по аналогии со схемой на с. 95.
8. По тексту диссертации встречаются некоторые опечатки и неточности. Так, на с. 211 из описания влияния мощности МВО на реакционную способность алициклических соединений следует, что по тексту должны быть ссылки на рисунок 2.51 и данные таблицы 2.40, в то время как указаны ссылки на рисунок 2.40 и таблицу 2.40. На стр. 55, 56 указаны две схемы с одной нумерацией - 1.15; аналогично на стр. 67 приведено две схемы с индексом 1.26.

Указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и не снижают научной и практической значимости работы.

Личный вклад автора заключается в выборе темы и постановке ключевых проблем исследования, разработке алгоритма достижения задач, обобщения и обработки экспериментальных данных в виде научных статей. Основная экспериментальная часть работы выполнена лично автором или под его руководством. Охлобыстиным А. О. выполнено большое по объему, совершенно оригинальное исследование. Полученные

результаты детально проанализированы и обобщены. Опубликованные работы и автореферат полностью отражают содержание диссертации.

Таким образом, диссертация Охлобыстина Андрея Олеговича 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 ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Отзыв был заслушан, обсужден и одобрен на коллоквиуме лаб. химии нефти и нефтехимического синтеза Отдела нефтепереработки и нефтегазохимии ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук» (Протокол № 4 от 5 мая 2022 г.).

Отзыв составил:
доктор химических наук,
профессор, гл. научный
сотрудник ИОНХ РАН

Колесниченко Наталия Васильевна

14.05.2022

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.29

телефон (495) 955-41-97

e-mail: nvk@ips.ac.ru

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева
Российской академии наук
Главный научный сотрудник лаборатории
Химии нефти и нефтехимического синтеза

Подпись Колесниченко Н.В. удостоверяю

ученый секретарь ИОНХ РАН, д.х.н.



Ю.В. Костина

Сведения о ведущей организации
 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

| | |
|---|---|
| Полное наименование организации в соответствии с уставом | Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук |
| Сокращенное наименование организации в соответствии с уставом | ИНХС РАН |
| Ведомственная принадлежность | Министерство науки и высшего образования Российской Федерации |
| Почтовый индекс, адрес организации | 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29 |
| Веб-сайт | http://www.ips.ac.ru |
| Телефон | (495) 954-22-92 |
| Факс | (495) 633-85-20 |
| Адрес электронной почты | director@ips.ac.ru |

Список публикаций работников по теме диссертации за последние 5 лет:

1. Natalia V. Kolesnichenko , Yulia M. Snatenkova , Tatiana I. Batova * , Olga V. Yashina , Konstantin B. Golubev / Oxidative carbonylation of methane to acetic acid over microporous rhodium-modified zeolites // Microporous and Mesoporous Materials 330 (2022) 111581.
2. Vosmerikova, Z.M. Matieva, Yu.M. Snatenkova, N.V. Kolesnichenko, V.I. Zaikovskii, A.V. Vosmerikov / Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons over Zn-isomorphously substituted HZSM-5 L.N. // Fuel 320 (2022) 123959.
3. Natalia V. Kolesnichenko, Galina N. Bondarenko, Zareta M. Matieva, Yulia M. Snatenkova, Olga V. Arapova, Anton L. Maksimov. / Conversion of dimethyl ether to liquid

- hydrocarbons on zeolite catalysts: Influence of a base admixture in the zeolite // *Catalysis Communications* Volume 149, (2021), 106210.
4. Zareta M. Matieva, Natalia V. Kolesnichenko, Yulia M. Snatenkova, Anton L. Maksimov/ Conversion of syngas to triptane-rich liquid hydrocarbons via oxygenates // *Fuel* 304 (2021) 121407 p 1-6.
 5. З. М. Матиева, Ю. М. Снатенкова, Н. В. Колесниченко, И. М. Герзелиев, А. Л. Максимов / Получение смеси жидких углеводородов, обогащенной триптаном, путем конверсии диметилового эфира в присутствии комбинированного катализатора // *Известия Академии наук. Серия химическая* (2020), № 4, с.691-696.
 6. G.N.Bondarenko, A.S. Rodionov, N.V. Kolesnichenko, T.I.Batova, E.N.Khivrich, A.L.Maksimov / Features of the Mechanism of the Dimethyl Ether to Light Olefins Conversion over MgZSM 5/Al₂O₃: Study by Vibrational Spectroscopy Experimental and Theoretical Methods // *Catalysis Letters* (2020).
 7. З. М. Матиева¹, Н. В. Колесниченко, Ю. М. Снатенкова / Особенности модифицирования цинком цеолитного катализатора конверсии диметилового эфира в синтетические жидкие углеводороды // *Нефтехимия* (2019), том 59, № 4, с. 1–7.
 8. Xiaofang Sua, Ke Zhanga, Yuliya Snatenkovab, Zareta Matievab, Xuefeng Baia, Nataliya Kolesnichenkob, Wei Wua / High-efficiency nano [Zn,Al]ZSM-5 bifunctional catalysts for dimethyl ether conversion to isoparaffin-rich gasoline // *Fuel Processing Technology* 198, (2020), 106242.
 9. Ю. М. Снатенкова, Н. В. Колесниченко, З. М. Матиева, А. Л. Максимов / Конверсия диметилового эфира в углеводороды бензинового ряда на наноразмерных цеолитных катализаторах: влияние природы модификатора // *Наногетерогенный Катализ* (2019) том 4, № 2, с. 1–7
 10. N. V. Kolesnichenkoa, N. N. Ezhovaa, A. N. Stashenkoa, A. E. Kuz'min, O. V. Yashina, and K. B. Golubev / Effect of Some Technological Parameters on the Conversion of Dimethyl Ether to Light Olefins in a Slurry Reactor // *Russian journal of applied chemistry* Vol. 91 No. 11 (2018).
 11. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Константинов Г.И., Николаев, С.А., Борисов Р.С., Левин И.С., Максимов Ю.В., Гехман А.Е. / Стимулированное микроволновым излучением превращение смеси гудрона и лигнина в углеводороды в плазменно-каталитическом режиме // *Журнал прикладной химии*, 2021. - том 94. - № 10-11. - с. 1336-1348
 12. Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Chistyakova P.A., Ezzhelenko D.I., Krotova I.N. Effect of promoter M (M = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) on the activity of

- Pd-M/Al₂O₃ catalysts of ethanol conversion into α -alcohols. Kinetics and Catalysis // Maik Nauka/Interperiodica Publishing (Russian Federation), 2020, том 61, № 6, с. 955-963
13. Netrusov A.I., Teplyakov V.V., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zharova P.A., Shalygin M.G. / Laboratory scale production of hydrocarbon motor fuel components from lignocellulose: combination of new developments of membrane science and catalysis // Biomass and Bioenergy, 2020, том 135, с. 105-106
 14. Николаев С.А., Цодиков М.В., Чистяков А.В., Чистякова П.А., Эзжеленко Д.И., Кротова И.Н. / Влияние промотора М (М = Au, Ag, Cu, Ce, Fe, Ni, Co, Zn) на активность Pd-M/Al₂O₃ катализаторов конверсии этанола в α -спирты // Кинетика и катализ, 2020, том 61, № 6, с. 864-872
 15. Арапова О.В., Ellert O.G., Borisov R.S., Chistyakov A.V., Vasil'kov A.Yu, Tsodikov M.V., Gekhman A.E. / Effect of the Method of Synthesizing a Nickel-Containing Catalyst on Lignin Conversion in Liquid-Phase Hydrodepolymerization // Petroleum Chemistry, 2019, том 59, № 1, с. 111-119

Директор ИНХС РАН,
д.х.н., чл.-корр. РАН



А.Л. Максимов

Подпись А.Л. Максимова заверяю,
Ученый секретарь ИНХС РАН
д.х.н.



Ю.В. Костина