

УТВЕРЖДАЮ:  
и.о. ректора ФГБОУ ВО  
«Астраханский государственный



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

**Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Астраханский государственный технический университет» (АГТУ)**

Диссертация соискателя Охлобыстина Андрея Олеговича «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов» выполнена на кафедре химия Института нефти и газа ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет».

В период подготовки диссертации с 2010 г. по 2022г. Охлобыстин Андрей Олегович работал старшим научным сотрудником в лаборатории «Механизмы органических и биохимических процессов» при кафедре «Химия» Института нефти и газа ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет».

В 2005 году с отличием закончил Астраханский государственный технический университет по специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия защищена 19 декабря 2007 года в диссертационном совете ДМ 307.001.04 при Астраханском государственном техническом университете (АГТУ).

Научный консультант – Еременко Игорь Леонидович, академик РАН, доктор химических наук, профессор, зав. лабораторией химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук.

**Председатель:** д-р химических наук, профессор Берберова Н.Т.

**Секретарь:** Федюра О.А.

**Выступал:** старший научный сотрудник лаборатории «Механизмы органических и биохимических процессов» с докладом на тему «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов».

**В обсуждении приняли участие:** д.х.н. проф. Берберова Н.Т., д.х.н. проф. Шинкарь Е.В., д.х.н. проф. Смоляников И.В., д.х.н. проф. Пименов Ю.Т., д.т.н. проф. Каратун О.Н., д.т.н. проф. Исмагилов Ф.Р., к.х.н. доц. Летичевская Н.Н., к.х.н. доц. Стороженко В.Н., д.х.н. проф. Великородов А.В., к.х.н. с.н.с. Бурмистрова Д.А., к.х.н. доц. Пащенко К.П., д.х.н. проф. Тырков А.Г.

**Задавали вопросы:**

**Каратун О.Н.**

Как известно повышенный интерес в области адсорбционной сероочистки углеводородных топлив вызывают цеолиты и металлоорганические каркасы. Какими преимуществами обладает использованный в работе промышленный силикагель по сравнению с описанными наиболее изучаемыми адсорбентами?

**Охлобыстин А.О.**

Высокая пористость, низкая стоимость и широкая доступность промышленных силикагелей по сравнению с известными синтезированными адсорбентами способствуют изучению данных материалов в качестве адсорбентов серосодержащих соединений.

**Каратун О.Н.**

Почему в технологической схеме по адсорбции предлагается не адсорбер, а сларри реактор?

**Охлобыстин А.О.**

Поскольку в качестве адсорбента использован порошкообразный модифицированный силикагель, использование сларри-реактора с механическим перемешиванием является наиболее удачным вариантом.

### **Каратун О.Н.**

Чем продиктован выбор карбоксилатов переходных металлов в качестве модификатора силикагеля? Почему не рассмотрены традиционные неорганические соли переходных металлов?

### **Охлобыстин А.О.**

Выбор карбоксилатов переходных металлов обусловлен хорошей растворимостью и устойчивостью в органических растворителях, что благоприятствует эффективной пропитке адсорбента. Также интерес к карбоксилатным комплексам переходных металлов, особенно имеющим структуру координационных полимеров, заключается в способности металлоцентров участвовать в окислительном процессе. Применение водных растворов неорганических солей переходных металлов ведет к образованию гидроксидов, требующих дальнейшего прокаливания до соответствующих оксидов. Мы сознательно ушли от дополнительных энергетических затрат. Наш процесс может реализовываться при комнатной температуре.

### **Смоляников И.В.**

В чем различие комплексов с редокс-лигандами при активации сероводорода и тиолов? Почему одни комплексы (с диаминосемихинолятными и аминотиосемихинолятными лигандами) являются окислителями, а комплексы с дитиосемихинолятными лигандами выполняют роль электромедиаторов?

### **Охлобыстин А.О.**

Комплексы с дитиосемихинолятными лигандами в нейтральном состоянии представляют собой анион-радикальные соли, что, естественно, препятствует окислению сероводорода и тиолов до катион-радикалов. Для перевода этих комплексов в активное состояние необходимо их окислить, тогда в бирадикальном состоянии уже реализуется активация сернистых реагентов. Таким образом впервые предложен новый тип электромедиаторов. Комплексы диаминосемихинолятные и аминотиосемихинолятные переходных металлов (никеля, платины, палладия) в нейтральной форме изначально находятся в бирадикальном состоянии и являются окислителями без дополнительной активации.

### **Смолянинов И.В.**

Почему ни в случае электрохимических синтезов, ни в случае микроволнового синтеза с различными субстратами не удается достичь выхода целевых продуктов тиолирования выше 60-80%?

### **Охлобыстин А.О.**

При одноэлектронном окислении сероводорода и тиолов образуются соответствующие катион-радикалы, которые фрагментируются с образованием тиильных или алкилтиильных радикалов (в случае тиолов) и протона. Образовавшиеся радикалы реагируют не только с углеводородными субстратами, но и между собой (ди-, три и полимеризация), образуя полисульфаны. Этой минорной ветви избежать невозможно, именно поэтому процесс электросинтеза не рекомендуется по нашим исследованиям вести больше двух часов.

### **Шинкарь Е.В.**

Работа выполнена большая и разноплановая. При этом возникает вопрос каким образом связаны столь разные части работы: абсорбция, адсорбция, электро- и микроволновой синтез?

### **Охлобыстин А.О.**

Наверное, ошибкой моего доклада явилось отсутствие логико-информационной модели, которая имеется в диссертации, но из-за экономии времени не была приведена сейчас и в реферате. Суть модели заключается в логической связи всех приемов, которые связывают в одно целое извлечение кислых сернистых компонентов и применение их в синтезе новых соединений, обладающих практической значимостью. В этом и заключается новизна исследования. Следует еще раз подчеркнуть на экологичность всех этапов и минимизацию энергетических и реагентных затрат.

### **Пашенко К.П.**

Возникает вопрос, насколько предпринятое исследование соответствует паспорту специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий?

### **Охлобыстин А.О.**

Представленная работа в полной мере соответствует данному шифру специальности. Достаточно привести самое начало паспорта этой специальности: «Процессы и аппараты химических технологий –

специальности: «Процессы и аппараты химических технологий – интегрированная научная дисциплина, сформированная из отдельных областей знаний, содержание которой базируется на физических и химических явлениях (перенос энергии и массы, химические превращения, катализ, физико-химические воздействия на перерабатываемые материалы и т. п.)». Большое значение придается экологичности процессов и удалению токсичных отходов. Более того, работа защищается по химическим наукам. Таким образом, наблюдается соответствие паспорту специальности.

**Исмагилов Ф.Р.**

В Вашей работе предложены технологические схемы для процесса экстракции сероводорода и тиолов ионными жидкостями и для адсорбции на силикагеле. Однако для последующих процессов: электро- и микроволнового синтезов технологические схемы отсутствуют. С чем это связано?

**Охлобыстин А.О.**

Построение технологических схем не являлось целью исследования. Для процессов электрохимического синтеза разработаны и достаточно широко применяются промышленные электролизеры, также, как и СВЧ-реакторы. В работе приведены ссылки на использование их на практике.

**Стороженко В.Н.**

В процессах экстракции Вами применялись достаточно дорогие растворители – ионные жидкости. Насколько целесообразно использование ионных жидкостей в промышленности?

**Охлобыстин А.О.**

Да, действительно, ионные жидкости надо получать отдельно. Мы предлагаем в технологической схеме, синтез 1-бутил-4-метилпиридиния тетрафторбората, наиболее доступной в синтетическом плане ионной жидкости. Пиридиневые соли в отличие от имидазолиевых солей получаются проще и легче масштабируются. После экстракции происходит отгонка продуктов и непрореагировавших реагентов, а регенерированная ионная жидкость, которая имеет высокую температуру кипения, вновь без изменений возвращается в процесс экстракции. К сожалению, в реальности незначительные потери происходят и периодически требуется добавлять ионную жидкость.

**Шинкарь Е.В.**

Для чего в работе в реакциях тиолирования исследован такой широкий спектр субстратов?

### **Охлобыстин А.О.**

В работе рассмотрены в качестве субстратов соединения, содержащиеся в газоконденсатном сырье и нефтяных фракциях, например, циклоалканы, ароматические соединения. Кроме того, рассмотрены и гетероциклические соединения, такие как фуран, тиофен, сelenофены, тио- и селенопираны и хромены, а также дикарбонильные соединения. Такой спектр субстратов взят для того, чтобы показать, как мало мы используем токсичные сернистые примеси углеводородного топлива и какой широкий спектр полезных продуктов можно из них получить. Работа по своему характеру можно сказать является постановочной и демонстрационной.

### **Шинкарь Е.В.**

Вы говорите о том, что работа ориентирована на принципы «зеленой» химии. Как они реализованы конкретно в Вашем исследовании?

### **Охлобыстин А.О.**

Самое главное в «зеленой» химии – это минимизация отходов. Важно, чтобы отход одного производства являлся сырьем для другого. Это и реализуется в представленной работе. Извлекаются высокотоксичные и коррозионно-активные сероводород и тиолы и затем вовлекаются в следующий процесс, где идет получение органических соединений серы, обладающих практической значимостью, в том числе биологической активностью.

### **Исмагилов Ф.Р.**

Почему в качестве серосодержащих соединений использованы сероводород и меркаптаны? Сероводород очень летучий, и его содержание в бензиновых фракциях крайне мало.

### **Охлобыстин А.О.**

Содержание сероводорода, даже в незначительных количествах, существенно сказывается на показателях качества моторного топлива и его соответствия регламентным требованиям. Кроме того, сероводород и алкантиолы являются высокотоксичными и коррозионно-активными соединениями, каталитическими ядами. Поэтому в работе основной акцент сделан на сероводород и низшие меркаптаны в качестве серосодержащих соединений топлив.

### **Летичевская Н.Н.**

Андрей Оленович, известно, что в бензиновых фракциях после гидроочистки остаётся некоторое количество ароматических серосодержащих соединений, таких как бензотиофен, дибензотиофен. Вопрос – будет ли предлагаемая технология обеспечивать очистку от данных соединений?

**Охлобыстин А.О.**

Да, действительно, альтернативным способам удаления ароматических серосодержащих соединений уделяется большое внимание, это важная проблема. В данной работе не стояло целью изучение адсорбционного удаления ароматических серосодержащих соединений после установки гидроочистки для доочистки бензиновой фракции. В представленной работе рассматривается удаление токсичных сернистых соединений на небольших промышленных предприятиях в труднодоступных регионах по месту переработки углеводородного сырья, на которых отсутствует возможность производства водородсодержащего газа. Также одним из возможных вариантов является использование экстракции и адсорбционной сероочистки в качестве замены блоков предгидроочистки на установках изомеризации и риформинга бензиновых фракций на крупных нефтегазоперерабатывающих предприятиях.

**Летичевская Н.Н.**

В процессе сероочистки образуется сульфид цинка, к какому классу опасности он принадлежит? Каким образом предполагается его хранение и транспортировка? Конкретно, бочка-тара, ёмкость?

**Охлобыстин А.О.**

Сульфид цинка относится к третьему классу опасности и может быть транспортирован в герметичной ёмкости. Предлагаемый способ адсорбционной сероочистки, в случае использования ацетата и пивалата цинка, предполагает образующийся сульфид цинка, адсорбированный на силикагеле, использовать, например, в дорожном строительстве.

**Тырков А.Г.**

Насколько я понимаю, в процессе сероочистки, адсорбент теряет активные металлоцентры. Каким образом происходит восстановление активности адсорбента? Необходимо уточнить в технологической цепочке.

**Охлобыстин А.О.**

Восстановление активности адсорбента возможно с помощью подпитки раствором карбоксилата металла в процессе регенерации. Спасибо за

замечание! В технологическую цепочку соответствующий этап подпитки будет внесен.

### **Выступления:**

Выступление рецензента, доктора технических наук **Исмагилова Ф.Р.**

Работа мне понравилась. Считаю, что есть актуальность и новизна. Предложены новые интересные подходы. В настоящее время переработка сероводорода в основном ограничивается получением серы из сероводорода по методу Клауса, что действительно весьма важно при высоких содержаниях сероводорода в природном газе, как на Астраханском газовом месторождении. Из тиолов на этом же заводе получают дисульфидное масло. Предлагаемые в работе подходы хороши для мини-ГПЗ, с невысоким содержанием кислых сернистых компонентов. На таких предприятиях применение гидроочистки нерентабельно, слишком большие расходы. Применение экстракции или адсорбции в значительно удобнее. Привлекательным представляется и возможность дальнейшей эксплуатации адсорбента на основе силикагеля для бытовых (строительных) нужд. Несомненно, этот вопрос требует отдельной проработки, вернее разработки технологии применения. Необходимо удаление растворителей, проверка на безопасность полученного материала, несмотря на то, что силикагель безвреден, а сульфид цинка и вовсе обладает биологической активностью. Но данный вопрос не ставился в задачах исследования. По работе есть замечания. 1. Предлагаю в тексте избегать слово «извлеченные». Это слово больше относится к химической терминологии, нефтепереработчики больше пользуются такими терминами как очистка, экстракция, выделение. Лучше просто сказать - сероводород и меркаптаны нефтяного и газоконденсатного сырья. Для нефтяников и переработчиков этого достаточно. 2. Углеводородное сырье лучше заменить на термин «нефтяное и газоконденсатное» сырье. Под термином углеводородное сырье подразумевается и газ, и сжиженный газ, выделение из них сероводорода и меркаптанов не представляет сложности, т.е. предлагаемые автором методы выделения для них не актуальны. Да и термин «углеводородное сырье» больше тянет на нефтехимию, чем на нефтепереработку. В целом, работа интересная, своевременная. Считаю, что диссертация может быть представлена в диссертационный совет по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки).

Рецензент по диссертационной работе **Каратун О.Н.**

Я подробно ознакомилась авторефератом Андрея Олеговича. Считаю, что реферат написан очень грамотно, логично, изложение хорошее. На полях работы кое-где написала свои комментарии, посмотрите. В основном это исправления и пожелания. Материал подкреплен результатами современных методов анализа. - очень значимые публикации и много полученных патентов. Работа на меня произвела очень благоприятное впечатление. Выполнена очень большая работа, количество представленного материала хватило бы и на две работы; - работа соответствует шифру специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки). - Материал подкреплен результатами современных методов анализа. Все полученные результаты хорошо аргументированы. Экспериментальные данные опубликованы в высокорейтинговых изданиях, много полученных патентов.

Работа на меня произвела очень благоприятное впечатление. Предлагаю рекомендовать диссертацию к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки).

Рецензент по диссертационной работе **Великородов А.В.**

Представленная диссертационная работа Охлобыстина Андрея Олеговича включает как большой блок химических исследований, так и объемные по материалу разделы, посвященные технологическим разработкам. Синтетическая часть работы выполнена на основании современного научного подхода, согласованного с концепцией «зеленой» химии. В качестве методов получения практически полезных органических соединений серы предложены электро- и микроволновой синтезы, отличающиеся экологической безопасностью и чистотой процесса, а также низкими энергозатратами. Данные достоинства однозначно являются важными и перспективными с позиций применения такого типа технологий на производстве.

С другой стороны, изученные технологические процессы получения биологически активных органических производных серы характеризуются высокой целесообразностью ввиду привлечения в качестве сырья углеводородов и дешевых сернистых реагентов – сероводорода и низкомолекулярных алкантиолов, являющихся доступными для переработки на базе ГПЗ или НПЗ РФ. Указанный подход, исключающий использование

дорогостоящих катализаторов или повышенной температуры, обеспечит значительное снижение материальных затрат на реализацию процесса. Следовательно, актуальность и практическая значимость работы не вызывает сомнений. Особый интерес представляет сделанный в работе акцент на создание логико-информационных моделей предложенных химических технологий, необходимость в которых возникает на стадии составления проектной документации и анализа технологических потоков в рамках функционирования производства. Таким образом, автором подчеркивается достаточно весомая прикладная составляющая проведенных им фундаментальных исследований в области установления химизма процессов получения соединений, механизма адсорбции комплексов и демеркаптанизации топлива, определения роли ионных жидкостей для экстракции и в качестве среды для проведения электросинтеза.

В связи с вышесказанным, считаю, что диссертационная работа Охлобыстина А.О. соответствует специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий. Мне понравилось, как был представлен материал, как Андрей Олегович дискутировал, отвечал на вопросы, отстаивал свою точку зрения! Я голосую «за» данную работу!

На заседание по работе соискателя поступил положительный отзыв научного консультанта заведующего Лабораторией химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, **академика РАН Еременко Игоря Леонидовича**. В отзыве отмечена актуальность, новизна и практическая значимость работы. Автор самостоятельно ставит цели и задачи, использует современные методы исследования. Диссертация соответствует специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки).

**По итогам обсуждения принято следующее заключение:**

Диссертация Охлобыстина Андрея Олеговича «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов» выполнена на кафедре «Химия» института нефти и газа ФГБОУ ВО «Астраханский государственный технический университет». В период подготовки диссертационной работы с 2010 года Охлобыстин А.О. работал в должности старшего научного сотрудника в лаборатории «Механизмов органических и биохимических процессов» при кафедре «Химия».

Диссертационная работа Охлобыстина А.О. посвящена разработке новых подходов к извлечению сероводорода и тиолов из углеводородных фракций, а также получении практически полезных органических соединений серы на основе извлеченных сернистых компонентов (сероводорода и тиолов) с использованием энергосберегающих и экологически чистых методов синтеза (электро- и микроволнового).

Структура работы построена логично, каждая глава имеет выраженную направленность.

Во введении автором обоснована актуальность темы диссертации, указаны цель, задачи, предмет и объект исследования, сформулированы концепция, научная новизна и положения, выносимые на защиту, определена теоретическая и практическая значимость работы, представлен уровень апробации основных положений работы.

### **Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Охлобыстин Андрей Олегович самостоятельно определял цель и основные задачи научного исследования, искал и разрабатывал методы их решения, проводил экстракцию, адсорбцию кислых сернистых компонентов топлива, проводил синтез комплексов с редокс-активными лигандами для использования из в качестве инициаторов и электромедиаторов, проводил спектральный, электрохимический эксперименты, синтезы в СВЧ-реакторе, осуществлял интерпретацию и описание полученных результатов, формулировал выводы. В диссертационной работе представлен материал многолетних теоретических, экспериментальных и прикладных работ, которые проводил соискатель лично и в соавторстве.

В процессе выполнения работы Охлобыстиным А.О. были решены следующие задачи:

- Разработаны эффективные способы извлечения сернистых примесей с использованием ионных жидкостей для получения углеводородного топлива, соответствующего действующим экологическим требованиям;
- Получены новые адсорбенты, модифицированные карбоксилатами (ацетатами, пивалатами, малонатами) и комплексами переходных металлов с редокс-активными лигандами, для удаления сероводорода и тиолов из углеводородного сырья;

- предложены инновационные решения по комплексной переработке сероводорода и тиолов с использованием новейших теоретических и экспериментальных подходов различного профиля;
- проведены электросинтезы практически полезных органических соединений серы с участием кислых сернистых реагентов (сероводорода и тиолов) и углеводородов (алканов, циклоалканов, циклоалкенов, ароматических соединений) и халькогенсодержащих соединений (дикетонов и гетероциклов) при использовании различных способов редокс-активации реагентов.
- Предложены новые электромедиаторы различной природы (комплексов переходных металлов с редокс-лигандами, замещенных ароматических аминов, бромид-аниона и др.) для снижения энергетического барьера реакции сероводорода (тиолов) с органическими соединениями;
- применена СВЧ-активация сероводорода и тиолов в синтезе органических соединений серы;
- построены принципиальные технологические схемы процессов обессеривания углеводородных топлив с использованием новых экстракционных и адсорбционных подходов.

#### **Степень достоверности результатов и проведенных исследований.**

- Достоверность результатов и обоснованность выводов диссертационной работы Охлобыстина А.О. базируется на обширном экспериментальном материале и обеспечена грамотным и умелым использованием современных физико-химических методов анализа: хромато-масс спектрометрических, спектрофотометрических данных ЭПР и ЯМР-спектрометрии, электрохимических данных, РФА-анализа, квантово-химических расчетов.

#### **Научная новизна исследования.**

В диссертационной работе развито новое междисциплинарное направление получения ценных органических соединений серы с использованием экологически безопасных «зеленых» технологических процессов электро- и микроволнового синтеза на основе извлеченных токсичных сернистых компонентов углеводородных топлив, позволяющее значительно повысить их качество.

- Комpleксы переходных металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Zn) с карбоксилатными лигандами, а также металлокомплексы с редокс-активными (бис-аминофенолятными и аминотиофенолятными) лигандами использованы для модификации носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что позволило снизить содержание кислых сернистых компонентов в модельном дизельном топливе до 5 ppm. и в нагретом до 50-80°C мазуте до нормативных значений.

- Обнаружен синергетический эффект процесса обессеривания модельных и бензиновых фракций при использовании эквимолярной смеси пивалатов Zn, Co, Ni в качестве модификаторов силикагеля.
- Проведен электросинтез циклоалкантиолов на основе циклоалканов и циклоалкенов ( $C_5$ ,  $C_6$ ) и активированного прямыми и косвенными способами сероводорода, показавший преимущество медиаторного окисления реагента в результате снижения анодного перенапряжения.
- Впервые применены в качестве электромедиаторов окисления сероводорода при низких электродных потенциалах синтезированные моноанионные парамагнитные комплексы переходных металлов (Ni, Pt, Pd) с о-тиосемихинолятными лигандами, высокоустойчивые к агрессивным сероводороду и тиолам.
- Изучено взаимодействие моно- и дисульфидов на основе циклоалканов  $C_5 - C_8$  и изомерных дибутилдисульфидов, позволяющее в условиях анодной активации сероводорода получать биологически активные асимметричные моно- и дисульфиды.
- Проведена электрохимическая инверсия электрофильных и нуклеофильных свойств сероводорода в реакциях с замещенным пирокатехином и бензиловым спиртом. Выполнена серия электрохимически инициируемых синтезов тиолов из инертных алифатических и ароматических спиртов.
- Проведены СВЧ-синтезы органических соединений серы на основе циклоалканов. Сопоставлены полученные результаты применения электрохимических или СВЧ способов активации сероводорода и тиолов.
- Впервые в ионных жидкостях проведена утилизация тиолов в условиях их электрохимического окисления с образованием дисульфидов, а также путем их взаимодействия с алкенами (гексеном, циклогексеном), аренами (бензолом, толуолом), функциональными производными ароматических углеводородов (бензойной кислотой, фенолами, нитробензолом).
- **Практическая ценность научных работ соискателя.**
- Предложенный в работе подход может быть рекомендован для энергоэффективной и экологически чистой доочистки нефтепродуктов от кислых сернистых компонентов с целью достижения требуемого качества. Разработаны способы получения на основе извлеченных примесей и углеводородов ценных органических соединений серы: тиолов, сульфидов и дисульфидов заданной структуры из алкенов, циклоалканов, циклоалкенов, ароматических углеводородов, 1,5-дикетонов и гетероциклических соединений с использованием совокупности электрохимических подходов и действия новых электромедиаторных систем. Предложенные решения являются новаторскими и позволяют не только очищать углеводородные

фракции от сернистых компонентов до стандартных значений, но и на основе извлеченных сернистых отходов получать полезные серосодержащие соединения.

### **Специальность, которой соответствует диссертация.**

Диссертационная работа Охлобыстина А.О. соответствует паспорту специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (химические науки).

### **Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

Основные полученные в работе результаты были представлены на 15 международных, 17 всероссийских, а также на 5 региональных конференциях. По материалам диссертации издана одна монография, 21 статья в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, получено 6 патентов на изобретение. Общий список публикаций включает 65 наименований.

#### **Монография**

1. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы: монография / Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, **А. О. Охлобыстин** – Ростов-на-Дону: Издательство ЮНЦ РАН, - 2009. – 256 с.

#### **Статьи**

2. **А. О. Охлобыстин**, А. С. Камышникова, К. В. Олейникова, К. П. Пащенко, В. Н. Стороженко, М.А.Кискин, Н. Т. Берберова, И. Л. Еременко/ Моделирование сорбционной очистки углеводородного топлива от сернистых соединений с использованием пивалатов переходных металлов // TOXT, 2022. – Т.56. - №1. – С.90-98.
3. **A.O. Okhlobystin**, A.S. Kamyshnikova, V.N. Storozhenko, Konstantin P. Pashchenko, Oleg N. Kozyrev, Nadezhda T. Berberova / Theoretical and experimental study of the adsorption capacity of transition metal acetates in the process of desulfurization of a model hydrocarbon fuel // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – V. 6. – № 36. P. 23181 – 23190.
4. **A. O. Okhlobystin**, I. L. Eremenko, V. N. Storozhenko, K. V. Oleinikova, A. S. Kamyshnikova, K. P. Pashchenko, E. V. Shinkar', E. N. Zorina-Tikhonova, M. A. Kiskin, A. E. Baranchikov, S. Yu. Kotsov, N. T. Berberova Removal of acidic sulfur-containing components from gasoline fractions and their simulated analogs using silica gel modified with transition metal carboxylates//ACS Omega. – 2021 – 6(36) – 23190.
5. Meshalkin, V.; Shinkar, E.; Berberova, N.; Pivovarova, N.; Ismagilov, F.; **Okhlobystin, A.** Logical-Information Model of Energy-Saving Production of Organic Sulfur Compounds from Low-Molecular Sulfur Waste Fuel Oil// Energies. - 2020, - V. 13, 5286.

6. Е.В. Шинкарь, А.В. Швецова, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Электросинтез моно- и дисульфидов на основе циклоалканов С5-Н8, сероводорода и изомерных дибутилдисульфидов // Электрохимия. - 2020. - Т. 56. - № 4. - С. 308-316.
7. V.Osipova, M. Polovinkina, A. Osipova, **A. Okhlobystin**, Y. Gracheva / In silico and In vitro evaluation of the biological activity of some organic sulfur-containing compounds // Turkish Journal of Chemistry. - 2019. - №5. - Р. 1336-1349.
8. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т.Берберова,  
Д.А.Бурмистрова / Сероводород и алкантиолы в реакциях  
нуклеофильного замещения гидрокси-групп в алифатических спиртах //  
Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая  
технология. - 2019. - Т. 62. - № 8.- С. 61-65.
9. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова, Д.А. Бурмистрова / Сероводород  
в реакциях нуклеофильного замещения гидрокси-групп в ароматических спиртах //  
Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2018. - Т.  
61. - № 9-10. - С. 36-41.
10. A.V. Okhlobystina, **A.O. Okhlobystin**, N.N. Letichevskaya, V.F. Abdulaeva, N.T. Berberova,  
N.O. Movchan / An alternative method for the desulfurization of hydrocarbon fuels //Mendeleev  
Communications - 2017. - Т. 27. № 1. - Р. 104-105.
11. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Н.Н. Летичевская,  
В.Ф. Абдулаева, Н.О. Мовчан, Н.Т. Берберова / Электрохимический синтез  
ароматических соединений серы в среде ионных жидкостей // Журнал общей химии. -  
2016. - Т. 86. - № 2. - С. 263-267.
12. Шинкарь Е.В., Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т., Абдулаева В.Ф./  
Окислительные свойства [1,2 - В ] селенофенов и 4 Н – селенохроменов и их  
взаимодействие с сероводородом // Журнал общей химии. - 2014. - Т. 84. - № 3. - С. 460-  
466.
13. **А.О. Охлобыстин**, И.В. Смоляников, А.В. Охлобыстина, Н.Т. Берберова, Ю.Ю.  
Колдаева, В.Ф. Абдулаева / Электромедиаторы на основе комплексов Ni(II), Cr(III) с  
редокс-активными лигандами в синтезе органических соединений серы //  
Координационная химия. - 2013. - Т. 39. - № 1.- С. 36.
14. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Ю.Ю. Колдаева, Н.О. Мовчан, А.А. Литвин, Н.Т.  
Берберова / Применение ионных жидкостей для экстракции и синтеза органических  
соединений серы // Журнал общей химии. - 2013. - Т. 83. - № 11. - С. 1868-1872.
15. Е.В. Шинкарь, И.В. Смоляников, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Бинарная система  
органическое основание – анод в окислительной активации сероводорода // Журнал  
общей химии.- 2012. - Т. 82. - № 5. - С. 705-708.
16. И.В. Смоляников, **А.О. Охлобыстин**, А.И. Поддельский , Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко  
/ Комплексы переходных металлов с «небезучастными» лигандами в активации  
сероводорода //Координационная химия. - 2011.- Т. 37. - № 1. - С. 14-26.
17. А.В. Охлобыстин, Е.В. Шинкарь, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова, В.Ф. Абдулаева /  
Катион-радикалы N-фенилендиаминов в синтезе органических соединений серы //  
Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2011. - Т.  
54. - № 10. - С. 81-84.

18. А.О. Охлобыстин, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Электромедиаторы в синтезе органических соединений серы на основе сероводорода и тиолов // Доклады Академии наук. - 2010. - Т. 435. - № 3. - С. 352-356.
19. И.В. Смолянинов, А.О. Охлобыстин, А.И. Поддельский, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в активации сероводорода // Доклады Академии наук. - 2009. Т. - 427. - № 1. - С. 48-53.
20. М.Е. Никифорова, А.А. Сидоров, Г.Г. Александров, В.Н.Икорский, И.В. Смолянинов, А.О. Охлобыстин, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Реакции замещения карбоксилатных мостиков на анионы 2-гидрокси-6-метилпиридина в полиядерных пивалатах никеля // Известия Академии наук. Серия химическая. -2007. - № 5. - С. 908-918.
21. Н.Т. Берберова, И.В. Смолянинов, А.О. Охлобыстин, Н.Н. Летичевская, Е.В. Шинкарь / Структурные особенности и электрохимические характеристики комплексов переходных металлов (Pt,Pd, Ni, Co) с «небезучастными» лигандами // Российский химический журнал. - 2005.- Т. 49. - С. 67.
22. M.O. Talismanova, I.G. Fomina, A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, I.F. Golovaneva, I.L. Eremenko, I.I., Moiseev, N.T. Berberova, A.O. Okhlobystin, E.V. Shinkar / Synthesis and structure of new dinuclear palladium complexes containing no bridging ligands // Russian Chemical Bulletin. - 2003. - V. 52. № 12. - P. 2701-2706.

#### **Патенты Российской Федерации на изобретение**

23. Н.Т.Берберова, А.О. Охлобыстин, В.Н.Стороженко, К.В.Олейникова, А.С.Камышникова, И.Л.Еременко, Е.Н.Зорина-Тихонова / Адсорбент для удаления кислых сернистых компонентов из жидкого углеводородного топлива и способ его получения. // Патент РФ № 2762970, 2021.
24. Н.Т.Берберова, А.О.Охлобыстин, В.Н.Стороженко, К.В.Олейникова, А.С.Камышникова, И.Л.Еременко, Е.Н.Зорина-Тихонова / Способ получения адсорбента для удаления низших сернистых соединений из жидкого углеводородного сырья // Патент РФ № 2738720, 2020
25. Н.Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, А.О. Охлобыстин, Ю.И. Ахмедова / Способ деструкции полисульфанов в товарной сере // Патент РФ № 2428374, 2011. Бюл. № 25.
26. Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко, М.А. Кискин, Н.Н. Летичевская, А.О. Охлобыстин, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь / Способ получения катализатора для меркаптанизации углеводородных смесей // Патент РФ № 257383808.05, 2014.
27. Н.Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, А.О. Охлобыстин, Ю.Ю. Колдаева, Е.А. Васильева, Н.В. Петрова / Электрокatalитический способ получения элементной серы из сероводорода // Патент РФ №2498938, 2013. Бюл.
28. Н.Т. Берберова, А.В. Охлобыстина, А.О. Охлобыстин, Е.В. Шинкарь / Электрохимический способ получения 3,7-диаминофенотиазина // Патент РФ № 2479674, 2011. Бюл. 11

Публикации достаточно полно отражают основные результаты, выполненных исследований и основных разделов диссертации. Как и

автореферат, они полностью соответствуют теме диссертационного исследования.

Диссертация «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов» Охлобыстина Андрея Олеговича рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Заключение принято на расширенном заседании кафедры «Химия» института нефти и газа ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет». На заседании присутствовало 18 человек (докторов химических наук – 8, докторов технических наук – 2, кандидатов химических наук – 8).

Результаты голосования: «за» - 18 чел., «против» - 0 чел., «воздержались» - 0 чел.

## Протокол № 3 от 15 марта 2022 года

Зав. Кафедрой «Химия» Института нефти

и газа ФГБОУ ВО «Астраханский государственный

технический университет», доктор химических

наук, профессор

секретарь

Н.Т.Берберова

О.А.Федюра



«Утверждаю»

Директор ИОНХ РАН,

чл.-корр. РАН

В.К. Иванов

«22» марта 2022 г.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

Диссертация «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов» выполнена в лаборатории «Механизмы органических и биохимических процессов» при кафедре «Химия» Института нефти и газа Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Астраханский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «АГТУ»).

В период подготовки диссертации в 2010-2022 гг. соискатель Охлобыстин Андрей Олегович работал старшим научным сотрудником в лаборатории «Механизмы органических и биохимических процессов» при кафедре «Химия» Института нефти и газа ФГБОУ ВО «АГТУ».

В 2005 году с отличием закончил ФГБОУ ВО «АГТУ» по специальности «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов». Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия защищена 19 декабря 2007 г. в диссертационном совете ДМ 307.001.04 при ФГБОУ ВО «АГТУ».

Научный консультант – доктор химических наук, профессор, академик РАН, заведующий лабораторией химии координационных полиядерных соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) Еременко Игорь Леонидович.

По итогам обсуждения принято следующее заключение.

### **Оценка выполненной соискателем работы.**

В данной междисциплинарной работе основным направлением исследований является разработка новых принципов технологии удаления кислых сернистых

компонентов, содержащихся в нефтепродуктах, и разработки новых фундаментальных основ получения ценных органических соединений серы. Для решения поставленных задач по сероочистке проработаны вопросы удаления нежелательных примесей из топлив с помощью ионных жидкостей, а также с применением адсорбционных процессов и использованием комплексных соединений переходных металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Zn). Для достижения целей по синтезу сероорганических соединений серы предложены экологически безопасные экспресс-процессы: электро- и микроволновой синтез, которые в последнее время стремительно набирают популярность. В первом случае для инициирования реакций применяется электрический ток, во втором - микроволновое облучение. Данные методы перспективны ввиду снижения продолжительности взаимодействия и расхода материалов, а также возможности управления синтезом. Интерес к электросинтезу органических соединений продиктован переходом к безотходным энергосберегающим технологиям, так как исключает дополнительное привлечение химических окислителей (восстановителей) и позволяет проводить процесс в мягких условиях (давления близкие к атмосферному, температурный режим не требует для поддержания значительных энергоресурсов). В случае использования медиаторных систем, обеспечивающих промежуточный перенос электрона, удается значительно снизить энергетические затраты. Целесообразность использования СВЧ-активации веществ при отсутствии растворителя обусловлена сокращением времени реакции (в 10-100 раз) и увеличением выхода целевых продуктов. Сероводород и низкомолекулярные тиолы являются доступными сернистыми реагентами для функционализации различных классов углеводородов, что, несомненно, представляет интерес как для органического синтеза, так и для глубокой и безотходной переработки нефтепродуктов.

**Личное участие соискателя в получении результатов, изложенных в диссертации.**

Личный вклад автора заключается в выборе темы и постановке ключевых проблем исследования, разработке теоретического и экспериментального алгоритма достижения задач, обобщения и обработки экспериментальных данных в виде научных статей. Основная экспериментальная часть работы выполнена лично автором или под его руководством. Регистрация и интерпретация ЭПР спектров проводилась д.х.н. А.И. Поддельским (ИМХ РАН), РСА, рентгеноспектральный микроанализ и синтез ряда карбоксилатов переходных металлов выполнены в ИОНХ РАН, квантово-химические расчеты выполнены к.х.н. К.П. Пащенко (ФГБОУ ВО «АГТУ»), исследования биологической активности сернистых соединений проведены д.х.н. В.П. Осиповой (ФГБОУ ВО «АГТУ»).

**Степень достоверности и апробация результатов исследования.**

В работе применён широкий спектр современных методов исследований, результаты которых не противоречат друг другу и в достаточной степени подтверждают достоверность полученных результатов. Обсуждение и доклады на всероссийских и международных конференциях с участием соискателя в полной мере позволяет судить о научном интересе к решаемым проблемам и подтверждении основных выводов по работе.

### **Научная новизна результатов проведённых исследований.**

В диссертационной работе развито новое междисциплинарное направление извлечения токсичных сернистых компонентов из углеводородных топлив, позволяющее значительно повысить их качество и получения ценных органических соединений серы с использованием экологически безопасных «зеленых» технологических процессов электро- и микроволнового синтеза на основе.

1. Комплексы переходных металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Zn) с карбоксилатными лигандами, а также металлокомплексы с редокс-активными (бис-аминофенолятными и аминотиофенолятными) лигандами использованы для модификации носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что позволило снизить содержание кислых сернистых компонентов в модельном дизельном топливе до 5 ppm. и в нагретом до 50-80°C мазуте до нормативных значений.

2. Впервые с использованием карбоксилатов цинка (ацетатов, пивалатов), нанесенных с использованием ультразвука на силикагель различной пористости, проведено эффективное обессеривание бензиновых фракций и их модельных аналогов до нормативных значений.

3. Обнаружен синергетический эффект процесса обессеривания модельных и бензиновых фракций при использовании эквимолярной смеси пивалатов Zn, Co, Ni в качестве модификаторов силикагеля.

4. Создано новое научное направление, связанное 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 при энергетически благоприятных условиях.

5. Проведен электросинтез циклоалкантиолов на основе циклоалканов и циклоалкенов (C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>) и активированного прямыми и косвенными способами сероводорода, показавший преимущество медиаторного окисления реагента в результате снижения анодного перенапряжения.

6. Впервые применены в качестве электромедиаторов окисления сероводорода при низких электродных потенциалах синтезированные моноанионные парамагнитные комплексы переходных металлов (Ni, Pt, Pd) с *o*-тиосемихинолятными лигандами, высокоустойчивые к агрессивным сероводороду и тиолам.

7. Изучено взаимодействие моно- и дисульфидов на основе циклоалканов C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub> и изомерных дибутилдисульфидов, позволяющее в условиях анодной активации сероводорода получать биологически активные асимметричные моно- и дисульфиды.

8. Проведена электрохимическая инверсия электрофильных и нуклеофильных свойств сероводорода в реакциях с замещенным пирокатехином и бензиловым спиртом. Выполнена серия электрохимически инициируемых синтезов тиолов из инертных алифатических и ароматических спиртов.

9. Проведены СВЧ-синтезы органических соединений серы на основе циклоалканов. Сопоставлены полученные результаты применения электрохимических или СВЧ способов активации сероводорода и тиолов.

10. Впервые в ионных жидкостях проведена утилизация тиолов в условиях их электрохимического окисления с образованием дисульфидов, а также путем их взаимодействия с алкенами (гексеном, циклогексеном), аренами (бензолом, толуолом), функциональными производными ароматических углеводородов (бензойной кислотой, фенолами, нитробензолом).

11. Предложены технологические схемы получения новых адсорбентов, проведения экстракционной и адсорбционной очистки от сероводорода и тиолов углеводородных топлив на основе разработанных в работе инновационных подходов.

#### **Практическая значимость результатов проведённых исследований.**

Предложенный в работе подход может быть рекомендован для энергоэффективной и экологически чистой доочистки нефтепродуктов от кислых сернистых компонентов с целью достижения требуемого качества. Разработаны способы получения на основе извлеченных примесей и углеводородов ценных органических соединений серы: тиолов, сульфидов и дисульфидов заданной структуры из алкенов, циклоалканов, циклоалкенов, ароматических углеводородов, 1,5-дикетонов и гетероциклических соединений с использованием совокупности электрохимических подходов и действия новых электромедиаторных систем. Предложенные решения являются новаторскими и позволяют не только очищать углеводородные фракции от сернистых компонентов до стандартных значений, но и на основе извлеченных сернистых отходов получать полезные серосодержащие соединения. Отработанный после адсорбционной очистки углеводородов от сероводорода силикагель с сульфидом цинка может быть использован для обработки территорий общественного пользования, как профилактическое средство от клещей.

**Ценность научных работ соискателя** заключается в разработке перспективных методов очистки природных углеводородов от сернистых примесей и разработке новых принципов синтеза органических соединений серы с применением ранее не применяемых подходов.

### **Специальность, которой соответствует диссертация.**

Диссертационная работа Охлобыстина Андрея Олеговича соответствует научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, в части:

- Методы изучения химических процессов и аппаратов, совмещенных процессов;
- Методы изучения и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности, обеспечивающие минимизацию отходов, газовых выбросов и сточных вод;
- Принципы и методы синтеза ресурсосберегающих химико-технологических систем с оптимальными удельными расходами сырья, топливно-энергетических ресурсов и конструкционных материалов;
- Методы анализа (расчета) и оптимизации показателей устойчивости, надежности и безопасности химико-технологических систем.

### **Полнота изложения материалов диссертации в работах, опубликованных соискателем.**

Основные полученные в работе результаты были представлены на 15 международных, 16 всероссийских, а также на 5 региональных конференциях. По материалам диссертации издана одна монография, 21 статья в журналах, индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, получено 6 патентов на изобретение. Общий список публикаций включает 64 наименования.

### **Публикации в ведущих периодических изданиях, рекомендованных ВАК при Минобрнауке РФ:**

#### **Монография**

1. Вовлечение сероводорода, тиолов и полисульфанов в синтез органических соединений серы: монография / Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, А. О. Охлобыстин – Ростов-на-Дону: Издательство ЮНЦ РАН, - 2009. – 256 с.

#### **Статьи**

1. А. О. Охлобыстин, А. С. Камышникова, К. В. Олейникова, К. П. Пащенко, В. Н. Стороженко, М.А.Кискин, Н. Т. Берберова, И. Л. Еременко/ Моделирование сорбционной очистки углеводородного топлива от сернистых соединений с использованием пивалатов переходных металлов // TOXT, 2022. – Т.56. - №1. – С.90-98.

2. A.O. Okhlobystin, A.S. Kamyshnikova, V.N. Storozhenko, Konstantin P. Pashchenko, Oleg N. Kozyrev, Nadezhda T. Berberova / Theoretical and experimental study of the adsorption capacity of transition metal acetates in the process of desulfurization of a model hydrocarbon fuel // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2021. – V. 6. – № 36. Р. 23181 – 23190.

3. A. O. Okhlobystin, I. L. Eremenko, V. N. Storozhenko, K. V. Oleinikova, A. S. Kamyshnikova, K. P. Pashchenko, E. V. Shinkar', E. N. Zorina-Tikhonova, M. A. Kiskin, A. E. Baranchikov, S. Yu. Kotsov, N. T. Berberova Removal of acidic sulfur-containing components from gasoline fractions and their simulated analogs using silica gel modified with transition metal carboxylates//ACS Omega. - 2021 - 6(36) - 23190.
4. Meshalkin, V.; Shinkar, E.; Berberova, N.; Pivovarova, N.; Ismagilov, F.; **Okhlobystin, A.** Logical-Information Model of Energy-Saving Production of Organic Sulfur Compounds from Low-Molecular Sulfur Waste Fuel Oil// Energies. - 2020, - V. 13, 5286.
5. Е.В. Шинкарь, А.В. Швецова, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Электросинтез моно- и дисульфидов на основе циклоалканов С5-Н8, сероводорода и изомерных дибутилдисульфидов // Электрохимия.- 2020.- Т. 56. - № 4. - С. 308-316.
6. V.Osipova, M. Polovinkina, A. Osipova, **A. Okhlobystin**, Y. Gracheva / In silico and In vitro evaluation of the biological activity of some organic sulfur-containing compounds // Turkish Journal of Chemistry. - 2019. - №5. - Р. 1336-1349.
7. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т.Берберова, Д.А.Бурмистрова / Сероводород и алкантиолы в реакциях нуклеофильного замещения гидрокси-групп в алифатических спиртах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2019. - Т. 62. - № 8.- С. 61-65.
8. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова, Д.А. Бурмистрова / Сероводород в реакциях нуклеофильного замещения гидрокси-групп в ароматических спиртах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2018. - Т. 61. - № 9-10. - С. 36-41.
9. A.V. Okhlobystina, **A.O. Okhlobystin**, N.N. Letichevskaya, V.F. Abdulaeva, N.T. Berberova, N.O. Movchan / An alternative method for the desulfurization of hydrocarbon fuels //Mendeleev Communications - 2017. - Т. 27. № 1. - Р. 104-105.
10. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Н.Н. Летичевская, В.Ф. Абдулаева, Н.О. Мовчан, Н.Т. Берберова / Электрохимический синтез ароматических соединений серы в среде ионных жидкостей // Журнал общей химии. - 2016. - Т. 86. - № 2. - С. 263-267.
11. Шинкарь Е.В., Охлобыстина А.В., Охлобыстин А.О., Берберова Н.Т., Абдулаева В.Ф./ Окислительные свойства [1,2 - В ] селенофенов и 4 Н – селенохроменов и их взаимодействие с сероводородом // Журнал общей химии. - 2014. - Т. 84. - № 3. - С. 460-466.
12. **А.О. Охлобыстин**, И.В. Смолянинов, А.В. Охлобыстина, Н.Т. Берберова, Ю.Ю. Колдаева, В.Ф. Абдулаева / Электромедиаторы на основе комплексов Ni(II), Cr(III) с редокс-активными лигандами в синтезе органических соединений серы // Координационная химия. - 2013. - Т. 39. - № 1.- С. 36.

13. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Ю.Ю. Колдаева, Н.О. Мовчан, А.А. Литвин, Н.Т. Берберова / Применение ионных жидкостей для экстракции и синтеза органических соединений серы // Журнал общей химии. - 2013. - Т. 83. - № 11. - С. 1868-1872.
14. Е.В. Шинкарь, И.В. Смоляников, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Бинарная система органическое основание – анод в окислительной активации сероводорода // Журнал общей химии. - 2012. - Т. 82. - № 5. - С. 705-708.
15. И.В. Смоляников, **А.О. Охлобыстин**, А.И. Поддельский, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Комплексы переходных металлов с «небезучастными» лигандами в активации сероводорода // Координационная химия. - 2011. - Т. 37. - № 1. - С. 14-26.
16. А.В. Охлобыстин, Е.В. Шинкарь, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова, В.Ф. Абдулаева / Катион-радикалы N-фенилендиаминов в синтезе органических соединений серы // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2011. - Т. 54. - № 10. - С. 81-84.
17. **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Электромедиаторы в синтезе органических соединений серы на основе сероводорода и тиолов // Доклады Академии наук. - 2010. - Т. 435. - № 3. - С. 352-356.
18. И.В. Смоляников, **А.О. Охлобыстин**, А.И. Поддельский, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Комплексы переходных металлов с редокс-активными лигандами в активации сероводорода // Доклады Академии наук. - 2009. Т. - 427. - № 1. - С. 48-53.
19. М.Е. Никифорова, А.А. Сидоров, Г.Г. Александров, В.Н.Икорский, И.В. Смоляников, **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Реакции замещения карбоксилатных мостиков на анионы 2-гидрокси-6-метилпиридина в полиядерных пивалатах никеля // Известия Академии наук. Серия химическая. -2007. - № 5. - С. 908-918.
20. Н.Т. Берберова, И.В. Смоляников, **А.О. Охлобыстин**, Н.Н. Летичевская, Е.В. Шинкарь / Структурные особенности и электрохимические характеристики комплексов переходных металлов (Pt,Pd, Ni, Co) с «небезучастными» лигандами // Российский химический журнал. - 2005. - Т. 49. - С. 67.
21. M.O. Talismanova, I.G. Fomina, A.A. Sidorov, G.G. Aleksandrov, I.F. Golovaneva, I.L. Eremenko, I.I., Moiseev, N.T. Berberova, **A.O. Okhlobystin**, E.V. Shinkar / Synthesis and structure of new dinuclear palladium complexes containing no bridging ligands // Russian Chemical Bulletin. - 2003. - V. 52. № 12. - P. 2701-2706.

#### **Патенты Российской Федерации на изобретение**

1. Н.Т.Берберова, **А.О. Охлобыстин**, В.Н.Стороженко, К.В.Олейникова, А.С.Камышникова, И.Л.Еременко, Е.Н.Зорина-Тихонова / Адсорбент для удаления кислых сернистых компонентов из жидкого углеводородного топлива и способ его получения. // Патент РФ № 2762970, 2021.

2. Н.Т.Берберова, **А.О.Охлобыстин**, В.Н.Стороженко, К.В.Олейникова, А.С.Камышникова, И.Л.Еременко, Е.Н.Зорина-Тихонова / Способ получения адсорбента для удаления низших сернистых соединений из жидкого углеводородного сырья // Патент РФ № 2738720, 2020.

3. Н.Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, **А.О. Охлобыстин**, Ю.И. Ахмедова / Способ деструкции полисульфанов в товарной сере // Патент РФ № 2428374, 2011. Бюл. № 25.

4. Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко, М.А. Кискин, Н.Н. Летичевская, **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь / Способ получения катализатора для меркаптанизации углеводородных смесей // Патент РФ № 257383808.05, 2014.

5. Н.Т. Берберова, Е. В. Шинкарь, И.В. Смолянинов, **А.О. Охлобыстин**, Ю.Ю. Колдаева, Е.А. Васильева, Н.В. Петрова / Электрокаталитический способ получения элементной серы из сероводорода // Патент РФ №2498938, 2013. Бюл.

6. Н.Т. Берберова, А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Е.В. Шинкарь / Электрохимический способ получения 3,7-диаминофенотиазина // Патент РФ № 2479674, 2011. Бюл. 11.

#### **Публикации в материалах научных мероприятий:**

1. К.В. Олейникова, **А.О. Охлобыстин**, В.Н. Стороженко / Определение адсорбционной способности модифицированного пивалатом кобальта силикагеля в равновесном режиме // Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа. Материалы XI Международной научно-практической конференции, 4 сентября 2020 года, Астрахань.

2. Камышникова А.С., Пащенко К.П., **Охлобыстин А.О.**, Стороженко В.Н. / Моделирование процесса демеркаптанизации углеводородного сырья с применением пивалата цинка // Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа. Материалы XI Международной научно-практической конференции, 4 сентября 2020 года, Астрахань.

3. А.В. Охлобыстина, Н.Т. Берберова, **А.О. Охлобыстин**, К.П. Пащенко, Бурмистрова Д.А. / Взаимодействие циклических тиолов с 3,5-ди-третбутил-пирокатехином // Электрохимия органических соединений, ЭХОС-2018. Тезисы докладов XIX Всероссийского совещания с международным участием. Под общей редакцией А.Г. Кривенко, В.А. Курмаза, 2018. - С.94-95.

4. E.V. Shinkar, I.V Smolyaninov, **A.O. Ohlobystin**, A.V. Ohlobystina , N.T. Berberova / Involving hydrogen sulfide in electrosynthesis of sulfur organic derivatives in aprotic solvents and ionic liquids // Book of Abstracts of the of 7th International IUPAC Conference on Green Chemistry. Moscow (02 - 05 October), 2017. – P. 124-125.

5. А.В. Охлобыстина, Бурмистрова Д.А., **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Электрохимическая активация C4H9SH в присутствии стирола в среде [1-BU-3-MEIM]BF4 // Успехи синтеза и комплексообразования, тезисы докладов I Всероссийской молодежной школы- конференции. Российский университет дружбы народов, 2016. - С.164.
6. А.В. Охлобыстина, Бурмистрова Д.А., **А.О. Охлобыстин**, Н.Т. Берберова / Электрохимический синтез ароматических соединений в среде ионных жидкостей // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, тезисы докладов в пяти томах. Уральское отделение Российской академии наук, 2016.
7. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Абдулаева В.Ф., Н.Т. Берберова / Перспективы использования ионных жидкостей в исследованиях органических соединений серы // VI Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии», 2014. 10–13 ноября, Санкт-Петербург.
8. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Абдулаева В.Ф., Н.Т. Берберова / Экстракция и вольтамперометрические исследования сернистых соединений с использованием ионных жидкостей // 3-й Всероссийская научная конференция “Успехи синтеза и комплексообразования”. Москва, РУДН 21-25 апреля 2014 г.
9. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Абдулаева В.Ф., Н.Т. Берберова / Пиридиневые соли – эффективные экстрагенты сернистых примесей мазута // VIII Всероссийская конференция с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев-2014». 1-4 апреля, Санкт-Петербург.
10. А.В. Охлобыстина, **А.О. Охлобыстин**, Абдулаева В.Ф., Н.Т. Берберова / Электросинтез органических соединений веры в ионных жидкостях // Международная научная конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии».2014г., 8-12 сентября, Плес, Иваново.
11. А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь, **А.О. Охлобыстин** / Исследование электрохимических превращений селенофенов, селенохроменов и их взаимодействия с сероводородом // Всероссийская научная конференция «Успехи синтеза и комплексообразования», Москва - 2012.
12. В.Н. Стороженко, **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина / Очистка углеводородного сырья от меркаптанов с применением полиядерных карбоксилатных комплексов переходных металлов. // Международная научная конференция Инновационные технологии в управлении, образовании, промышленности. «АСТИНТЕХ – 2012»
13. **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина, В.Н. Стороженко / Демеркаптанизация углеводородного сырья на полиядерных карбоксилатных комплексах переходных металлов // III научно-практическая конференция «Новейшие технологии

освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа», Астрахань – 2012.

14. **А.О.Охлобыстин**, А.В.Охлобыстина, В.Н. Стороженко / Демеркаптанизация углеводородного сырья на полиядерных карбоксилатных комплексах переходных металлов // III научно-практическая конференция «Новейшие технологии освоения месторождений углеводородного сырья и обеспечение безопасности экосистем Каспийского шельфа», Астрахань – 2012.

15. А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь, **А.О. Охлобыстин**, В.Ф. Абдулаева / Электрокatalитическое окисление сероводорода пространственно-затрудненными о-бензохинонами // III Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Россия, Ивановская обл., Плес, 3-7 октября 2011. (заочное участие).

16. А.О. Охлобыстин, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь / Получение сероорганических соединений с использованием медиаторов окисления // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Россия, Волгоград, 25-30 сентября 2011. (очное участие – стендовый доклад).

17. Н.Т. Берберова, **А.О. Охлобыстин** / Комплексы переходных металлов в активации сероводорода // 54-я международная научная конференция профессорско-преподавательского состава АГТУ. 19-23 апреля 2010г. АГТУ. г. Астрахань.

18. N. Berberova, E. Shinkar, A. **Okhlobystin**, I. Smolyaninov / The transformations of the toxic sulfur compounds on metal centres and during redox activation // International conference “Topical problems of organometallic and coordination chemistry”. Russia, N. Novgorod, September 3-9, 2010.

19. Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, В.А. Хохлов, **А.О. Охлобыстин** / Способы рециклизации и SH-функционализации фурана и 2,5-диметилфурана в присутствии H2S // III Международная конференция «Химия гетероциклических соединений», посвященной 95-летию со дня рождения проф. А.Н. Коста. Москва, 18-21 октября, 2010.

20. Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова, Е.А. Васильева, **А.О. Охлобыстин** / Использование органических оснований для снижения энергозатрат процесса получения сульфанов и органических соединений серы // XII Совещание по электрохимии органических соединений с международным участием «Новости электрохимии органических соединений 2010». Тамбов: ГОУ ВПО ТГТУ, 23-26 сентября, 2010.

21. **А.О. Охлобыстин**, А.В. Охлобыстина, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова / Комплексные соединения металлов VIII группы как электромедиаторы в реакциях с сероводородом // XII Совещание по электрохимии органических соединений с

международным участием «Новости электрохимии органических соединений 2010». Тамбов: ГОУ ВПО ТГТУ, 23-26 сентября, 2010.

22. N. Berberova, E.V. Shinkar, **A.O. Okhlobystin**, I.V. Smolyaninov / The transformation of the sulfur compounds on metal centers and redox activation // International conference «Topical problems of organometallic and coordination chemistry» V Razuvaev lectures. Nizhny Novgorod, September 3-9, 2010.

23. Е.В. Шинкарь, А.В. Охлобыстин, **А.О. Охлобыстин**, И.В. Смоляников, Н.Т. Берберова / Электрохимическая активация серосодержащих молекул в процессе получения наноразмерной элементной серы // II Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Плес (Россия), 21-25 июня 2010.

24. И.В. Смоляников, **О.А. Охлобыстин**, А.А. Сидоров, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Электроповедение биядерного комплекса NiII на основе 3,4-диметил-о-фенилендиамина // Тезисы докладов XXVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 5 т.; т.1. – М.: Границы - 2007 – 544с.

25. **A.O. Okhlobystin**, I.V.Smolyaninov, M.E. Nikiforova, A.A. Sidorov, N.T.Berberova, I.L. Eremenko / Electrochemical properties of cobalt and nickel compounds with two bridged 2-hydroxypyridine derivatives // Vth Conference on cluster's chemistry and Polynuclear Compounds (“CLUSTERS-2006”). Astrakhan, 4-8 September 2006.

26. N.T.Berberova, **A.O. Okhlobystin**, I.V.Smolyaninov, I.L.Eremenko, A.A.Sidorov, E.V. Shinkar / Electrochemical features of bi- and mononuclear Ni (II), Co(II) trimethylacetate complexes with p-tridine bases // Vth Conference on cluster's chemistry and Polynuclear Compounds (“CLUSTERS-2006”). Astrakhan, 4-8 September 2006.

27. Н.Т. Берберова, **А.О. Охлобыстин**, Е.В. Шинкарь, Н.В. Полякова / Получение замещенных тиопиранов и тиопирилиевых солей с использованием ион-радикальной формы сероводорода // Международная конференция «Органическая химия от Бутлерова и Бейльштейна до современности. Санкт-Петербург, июнь 2006.

28. **О.А. Охлобыстин**, Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова / Комплексы Ni<sup>I</sup>I, Pd<sup>II</sup> и Pt<sup>II</sup> с неинноцентными лигандами в синтезе сероорганических соединений. II Всероссийская конференция – школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций», Москва. – 2007. – С. 43.

29. И.В. Смоляников, **О.А. Охлобыстин**, А.А. Сидоров, Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко / Электрохимическое поведение серии комплексов Ni<sup>II</sup> на основе замещенных о-фенилендиаминов // XXIII Международная Чугаевская конференция по координационной химии, Одесса. - 2007.- С.783.

30. А.О. Охлобыстин / Синтез редокс-нейнноцентного комплекса Pt(II) с S,S'-координированными лигандами //50-я Научная конференция профессорско-преподавательского состава АГТУ, Астрахань, 18-22 апреля 2006 г.
31. A. Okhlobystin, A. Razueva. Non-innocent complexes of Pt(II) and Pd(II) in the synthesis of sulfur-containing organic compounds // IV Razueva lectures. International conference "From molecules towards materials" N. Novgorod, 2005.
32. Е.В. Шинкарь, Н.Т. Берберова, А.А. Сидоров, И.Л. Еременко, О.А. Охлобыстин / Комплексы платины с о-аминотиофенольными и 4-трифторметилфенилендиаминовыми лигандами в синтезе тиокрезолов // Тезисы докладов «XXII Международной Чугаевской конференции по координационной химии»: Кишенев. – 2005 (Tipogr. Acad. de St. a Red. Moldova). – Р.556-557.
33. Н.Т. Берберова, Е.В. Шинкарь, О.А. Охлобыстин, А.О. Маняшин, А.В. Разуваева, А.А. Сидоров, И.Г. Фомина, И.Л. Еременко / Активация сероводорода комплексами платины и палладия в синтезе алифатических и ароматических меркаптанов // Тезисы IV всероссийской конференции по химии кластеров (кластеры 2004) ( с международным участием) «Полиядерные системы и активация малых молекул», Иваново. – 2004. – с.44-45.
34. О.А. Охлобыстин, А.О. Маняшин, Е.Е. Гиренко, И.В. Смоляников, А.В. Разуваева / Новый экспресс-метод определения серосодержащих компонентов и ингибиторов коррозии в углеводородном сырье, товарной сере и пластовых водах // Тезисы ежегодной научно-практической конференции молодых ученых, Астрахань. – 2003. – с.104-106.
35. А.О. Маняшин, О.А. Охлобыстин / Новые методы электрохимического и каталитического синтеза тиофенолов с участием сероводорода // Тезисы ежегодной научно-практической конференции молодых ученых, Астрахань. – 2003. – с.102.
36. Н.Т. Берберова, И.Л. Еременко, С.В. Нефедов, А.А Сидоров, И.Г. Фомина, Е.В. Шинкарь, О.А. Охлобыстин / O- семидиаминовые комплексы платины, палладия, кобальта и никеля как одноэлектронные окислители сероводорода // Тезисы всероссийской научно-практической конференции электрохимия органических соединений ЭХОС 2002, Астрахань. – 2002. – с.100.
- Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№№ 12-03-31381 мол\_а, 14-03-31930 мол\_а), Президента Российской Федерации (МК-3044.2009, МК-923.2012, МК-693.2017.3), РНФ (№ 17-13-01168).
- Таким образом, диссертация Охлобыстина Андрея Олеговича является научно-квалификационной работой, в которой решаются важные научные проблемы процессов и аппаратов химической технологии, связанные с решением задач извлечения токсичных

сернистых соединений из углеводородного сырья, а также разработкой фундаментальных и прикладных принципов синтеза органических производных серы с использованием новых катализитических систем, электросинтеза, электромедиаторов и микроволнового облучения.

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. №824 (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.

Диссертационная работа «Комплексный энергоресурсосберегающий подход к получению органических соединений серы на основе извлеченных из углеводородного сырья сероводорода и тиолов» Охлобыстина Андрея Олеговича рекомендуется к защите на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Заключение принято на расширенном заседании секции «Химическая технология» Ученого совета ИОНХ РАН от 22 марта 2022 г. Всего присутствовало на заседании 25 человек, из них докторов наук – 15, кандидатов наук – 10.

Результаты голосования: «за» - 25 чел., «против» - 0 чел., «воздержалось» - 0 чел.

Протокол № 88 от 22 марта 2022 г.

Председатель секции  
«Химическая технология»  
Ученого совета ИОНХ РАН, академик РАН

А.И. Холькин

Секретарь секции  
«Химическая технология»  
Ученого совета ИОНХ РАН, к.х.н.

Ю.А. Заходяева