

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Илолова Ахмадшо Мамадшоевича на тему «Синтез 1,3-бутадиена на основе инициированных гетерогенно-каталитических процессов превращения этанола и диметилового эфира», по специальности 1.4.3. - Органическая химия, представленной на соискание ученой степени доктора химических наук

Актуальность избранной темы. Альтернативные нефти источники сырья привлекают внимание исследователей и промышленных предприятий в связи с экологическими проблемами и дефицитом объемов использования легкодоступной и «светлой» нефти в области промышленности мономеров синтетического каучука. Этанол полученный из биомассы и диметиловый эфир (ДМЭ) полученный из синтез-газа, представляют интерес с практической и научной точек зрения для производства 1,3-бутадиена. Разработка гетерогенно-каталитических превращений этанола и ДМЭ сводится к созданию одностадийных высокоселективных непрерывных технологических процессов. Решение этой актуальной задачи сводится к созданию стабильных производительных высокопрочных гетерогенных катализаторов с регенерирующими свойствами. Высокие требования, предъявляемые к таким каталитическим системам, стимулируют поиск инициаторов, обеспечивающих высокую производительность по целевым продуктам в течение длительных реакционных циклов осуществления реакций. Применение инициаторов для гетерогенно-каталитических реакций дегидрирования, дегидратации и олигомеризации этанола и ДМЭ с одной стороны и научно обоснованное управление процессами, с другой стороны, являются при этом актуальными фундаментальными задачами при разработке указанного круга процессов. Исследование каталитических превращений этанола и ДМЭ показало высокую эффективность использования пероксида водорода в реакциях получения 1,3-бутадиена из этанола и ДМЭ, что позволяет считать рассматриваемую проблему актуальной.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций сформулированных в диссертации обеспечена совокупностью кинетического, термодинамического, квантово-химического, газовой хроматографией, хроматомасс-спектрометрией и спектрокинетического метода *insitu*, РФА, атомно-адсорбционный анализ, электронная спектроскопия с квантово-химическим расчетом электронной структуры всех компонентов методом функционала плотности DFTUB3LYP/6-311g(d,p).

Достоверность и новизну исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Впервые показан возможный сопряженный с действием инициатора механизм образования 1,3-бутадиена из этанола и ДМЭ с привлечением детальной кинетики для каждого процесса и показаны сравнительные характеристики каждого процесса, анализ механизмов образования целевого соединения. Показано влияние пероксида водорода на поверхность катализатора и в объеме реактора с анализом полученных радикалов с учетом квантово-химического и термодинамических методов. В ходе исследования разработаны селективные высокопроизводительные модифицированные каталитические системы на основе оксидов алюминия, цинка для процессов превращения этанола и ДМЭ в 1,3-бутадиен, работающие непрерывно в присутствии пероксида водорода. На основании исследований выявлены три основные функции пероксида водорода: иницирующая, модифицирующая и регенерирующая, обеспечивающая блокирование кокса, которые подтверждены кинетическим, квантово-химическим и термодинамическим методами. Предложена кинетическая модель многомаршрутного процессов получения 1,3-бутадиена как из этанола на катализаторе ЦАК-16 ($K_2O-MgO-ZnO/\gamma-Al_2O_3$), включающая стадийную схему и уравнения скоростей по маршрутам образования целевого и побочных маршрутов. Исследован механизм образования 1,3-бутадиена, сочетающий классический канал по Горину через ацетальдегид, а также маршруты, протекающие через этилен и бутилены с количественной кинетической оценкой вклада каждого из этих трех направлений. Изучены кинетические закономерности превращения ДМЭ на ЦАК-16 и динамика дезактивации с дальнейшим определением основных маршрутов образования целевого продукта. Проанализированы возможные механизмы образования 1,3-бутадиена из ДМЭ: кросс-конденсация (Принс механизм), через этанол и дальнейший распад по Лебедеву через бутилены.

Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов.

Полученное целевое соединение – бутадиен-1,3 используется в качестве сырья и для получения различных видов синтетического каучука, а также для производства термопластов, смол и других востребованных продуктов. Экспериментальная апробация предложенных каталитических систем подтверждена актами испытаний в ОАО «ЭЛИНП» (Электрогорский Институт нефтепереработки имени академика С.Н. Хаджиева). Предложенные в диссертационной работе кинетические методы расчета реакций могут применяться в учебном процессе на кафедрах органической, физической химии, кинетики и катализа.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов. Результаты работы могут быть использованы на производственных предприятиях по синтезу органических веществ, в аналитических лабораториях.

Оценка содержания диссертации ее завершенность в целом

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы из 227 наименований и приложения. Работа изложена на 265 страницах компьютерного набора, включая 38 рисунков, 18 схем и 38 таблиц.

Во введении рассмотрены процессы превращения этанола и ДМЭ в ценные продукты нефтехимии и использование этанола и ДМЭ в качестве альтернативы нефти. Определены цель, задачи работы, показана научная новизна результатов.

В первой главе приведен литературный обзор каталитических процессов на основе биомассы (этанол, диметиловый эфир), где основными соединениями являются олефины, ароматические соединения, углеводороды бензинового и керосинового рядов, бутadiен, изопрен, с учетом синтеза образцов гетерогенных катализаторов. Приведены разновидности сопряженных и цепных реакций с учетом их развития в окислительных процессах, биохимии, нефтехимии, органической химии, анализ полученных радикалов в гомогенно-гетерогенных процессах.

Во второй главе описаны методы синтеза целевого продукта, приведены аппаратное оформление, аналитические приборы, методы расчетов целевых реакций и образованных активных частиц при использовании инициатора. Описаны методика синтеза катализаторов, физико-химические методы анализа структурных и поверхностных характеристик синтезируемых катализаторов и реакций.

В третьей главе приведены инициированные процессы превращения метанола, этанола и диметилового эфира в целевой продукт, проанализированы оптимальные условия проведения процессов, показан синтез и физико-химический анализ образцов катализаторов

В четвертой главе (обсуждение результатов) показаны кинетические, квантово-химические и термодинамические расчеты целевых и побочных реакций.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением. Приложение включают акты испытаний превращения этанола в 1,3-бутadiен

Диссертационная работа Илолова А.М. представляет собой завершенное логически выстроенное научное исследование

Замечания по работе

1. Вы изучали механизм образования 1,3-бутадиена из этанола и диметилового эфира. В обзорной части приведен механизм с подробным описанием маршрутов формирования целевого соединения, однако в случае этанола механизм не приведен. Было бы наглядней сравнивать. – Рекомендация.
2. В части спектрокинетических исследований нет сравнения катализаторов. Или вы приводите аналитические данные наиболее активного образца?
3. При переходе на укрупненную установку на сколько (в процентном выражении) изменилось распределение полученных продуктов и соответственно выход целевого сырья
4. В части конверсии диметилового эфира в 1,3-бутадиен исследован вопрос закоксованности поверхности катализатора и показано что активная часть катализатора «забивается» формальдегидом, однако в части этанола такого исследования нет. С чем это связано?
5. Раздел 2.2 “Пероксид в качестве индуктора и инициатора в биологии, органической химии и нефтехимии» недостаточно подробно связан с основным содержанием диссертации
6. Индексы реакционной способности диметилового эфира и этилового спирта подробнее и обстоятельнее связать с выбором оптимальных условий синтеза бутадиена

Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати


Основные результаты отражены в 106 научных работ, в том числе 30 статей в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, в 12 журналах, включенных в базы данных Scopus и Web of Science: 55 научных работ, опубликованных в материалах международных и всероссийских конференций и симпозиумов, защищено 9 патентов. Основные положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в вышедших публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней. Работа Илолова А.М. является законченным самостоятельным исследованием по актуальной теме, результаты которой вносят вклад химию этанола и диметилового эфира. Рассматриваемые положения в диссертации охватывают задачи, включенные в паспорт специальности. Полученные

экспериментальные данные их интерпретация автором соответствуют фундаментальным, теоретическим представлениям органической химии. Достоверность заключений основаны на современных физико-химических методах исследования, согласуются классическими и новейшими представлениями о химии этанола и диметилового эфира. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертации.

Таким образом, диссертация Илолова А.М. на соискание ученой степени доктора наук является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретический положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, что соответствует требованиям п. 7 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 30.01.2002 г. № 74 (с изменениями, внесенными Постановлением Правительства РФ от 20.06.2011 г. № 475)», а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени.

Семен Соломонович Злотский


«27» 07 2024 г.


доктор химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, профессор, заведующий кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия»
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ)

Почтовый адрес: 450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; Тел. 8(347)242-08-54
E-mail: nocturne@mail.ru

Наименование организации:
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ)
<https://rusoil.net/ru>

Подпись заведующего кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия», д-ра хим. наук, профессора Злотского Семена Соломоновича заверяю:

Проректор по научной и инновационной работе


«27» 07 2024 г.

