

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

(РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина)

119991, г. Москва, Ленинский просп., д. 65, корп. 1, телефон: (499) 507-88-88 (многоканальный)
ОКПО 02066612; ОГРН 1027739073845; ИНН/КПП 7736093127/773601001
E-mail: com@gubkin.ru; <http://www.gubkin.ru>

«Утверждаю»

Проректор по научной работе

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина



К.Т.М. Доленге

П.К. Калашников

« 01 » июля 2024 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»
о научно-практической ценности диссертации Илолова Ахмадшо Мамадшоевича на тему «Синтез 1,3-бутадиена на основе инициированных гетерогенно-каталитических процессов превращения этанола и диметилового эфира», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. – Органическая химия

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.

Новизна исследования и 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 производства (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, приведенных в диссертации

Результаты работы могут быть использованы на производственных предприятиях по синтезу органических веществ, в аналитических лабораториях.

Обоснованность и достоверность научных положений выводов и заключений обеспечена совокупностью кинетического, термодинамического, квантово-химического, газовой хроматографией, хроматомасс спектрометрией и спектрокинетического метода *in situ*, РФА, атомно-адсорбционный анализ, электронная спектроскопия с квантово-химическим расчетом электронной структуры всех компонентов методом функционала плотности DFT UB3LYP/6-311g(d,p).

Оценка содержаний 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 включает акты испытаний превращения этанола в 1,3-бутadiен.

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

Замечания по работе:

1. В литературном обзоре приведен материал о сопряженных реакциях, но в итоге идея сводится к инициированию основных реакций радикалами образованные при распаде пероксида водорода, как вы связываете эти понятия?

2. В приведённой схеме образования 1,3-бутадиена из диметилового эфира стр приведен маршрут Принс конденсации, также в описание механизма образования целевого вещества из этанола есть маршрут взаимодействия ацетальдегида и этилена. Возможно это и есть общее в механизмах межклассовых изомеров в целевой реакции?
3. Почему не использованы современные программы расчета реакторов и узлов установки?
4. На стр 89 приведена установка электродиализа и описание метода декатионирования цеолитных образцов катализатора, однако ваши образцы это бинарные системы Al_2O_3/ZnO и др. для чего приведена данная схема?
5. На стр 96 оценена активность катализаторов К-1 и К-2 но нигде нет состава и структурных характеристик.

Соответствие автореферата основным положениям диссертации

Автореферат диссертации соответствует основным положениям диссертации, ее содержанию, выдержан по форме и объему.

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 выпущенных публикациях; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы Илолова А.М., являющейся 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. является научно-квалификационной, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны теоретический положения, совокупность которых можно квалифицировать как научное достижение, что соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор заслуживает присуждения искомой учёной степени.

Отзыв на диссертационную работу Илолов А.М. «Синтез 1,3-бутадиена на основе инициированных гетерогенно-каталитических процессов превращения этанола и диметилового эфира» обсужден на научном семинаре кафедры газохимии (Протокол №25 от 23 января 2024 г.)

Заключение подготовил:

Заведующий кафедрой газохимии
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина,
доктор технических наук по специальности
02.00.13 – Нефтехимия), профессор

Жагфаров Фирдавес
Гаптелфартович



Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»
Тел.: +7(499)507-83-91, e-mail: firdaus_jak@mail.ru



у нефти и газа (НИУ)
имени И.М. Губкина
Начальник отдела кадров
Ю.Б. Ширяев

