

УТВЕРЖДАЮ

И.о. ректора Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет»



 М.В. Корняков

09 20 17 г.

ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу

Жеребцова Сергея Игоревича на тему:

«Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

**Актуальность темы исследования.** В процессах получения тепла и электроэнергии угли выступают как альтернативное сырье нефти и природному газу. Однако, использование в энергетике низкосортных бурых углей, окисленных и выветрившихся форм каменных углей низких стадий метаморфизма, а также торфа представляется нерациональным. В то же время в этих ископаемых присутствует широкий класс химических соединений – экстракционные битумы, гуминовые вещества, которые возможно использовать в различных отраслях промышленности. Таким образом, твердые горючие ископаемые (ТГИ) могут выступать как альтернативный нефти и газу источник разнообразных ценных химических продуктов, имеющих высокий рыночный спрос. Одним из основных технологических приемов для получения практически важных веществ из ТГИ является экстракция.

В настоящее время основным продуктом экстракционной переработки ТГИ является горный воск и соли гуминовых кислот (гуматы). С целью повышения извлечения восков из торфов и бурых углей применяют различные растворители или добавки к ним, а также новые высокопроизводительные экстракторы. Все методы ориентированы на традиционный вид сырья – высокобитуминозные бурые угли или торфы. С другой стороны, химическое модифицирование торфов и углей в целях повышения выхода или получения облагороженных экстракционных продуктов может вовлечь в переработку низкобитуминозные формы ТГИ, либо кардинально улучшить существующие технологии.

Алкилирование органической массы (ОМ) ТГИ является одним из наиболее эффективных способов увеличения их растворимости. Селективное О-алкилирование углей и торфов, совмещенное с экстракцией, позволяет избирательно увеличивать выход битумов из ТГИ, включая спирты, карбоновые кислоты, длинноцепочечные сложные эфиры нормального строения, стероидные и терпеновые структуры и др. Кроме того, в результате алкилирования органическая масса углей насыщается водородом. При пиролизе или термическом ожигении это дает продукты с повышенным содержанием водорода, что важно в плане получения жидких топливных фракций.

Наиболее реакционноспособные объекты для такого вида модифицирования – торфы, бурые угли, каменные угли низких стадий метаморфизма и их окисленные формы, которые могут послужить основой для получения горного воска, алифатических карбоновых кислот, гуминовых веществ и других ценных продуктов. Применение процессов алкилирования и, в особенности О-алкилирования, молодых твердых горючих ископаемых, содержащих большое количество кислородсодержащих функциональных групп, приводит к значительной деполимеризации их структуры в мягких условиях. Отказ от применения высоких температур в процессах переработки такого рода позволяет сохранить набор ценных соединений, присутствующих в продуктах экстракции модифицированных ТГИ. Таким образом, открывается принципиальная возможность получения исходных веществ

для органического синтеза из нового вида сырьевого ресурса – ТГИ, альтернативного нефти и газу.

В настоящее время важнейшие продукты нефтехимии можно получать углехимическим путем. В большинстве процессы химической переработки угля более многостадийны и технически более сложны, чем соответствующая технология переработки нефти, так что для равного выпуска химической продукции надо использовать более высокие капитальные вложения. В этой связи **несомненной актуальностью обладают** исследования, направленные на получение ценных соединений практически напрямую из различных видов ТГИ. К ним можно отнести экстракционные процессы, модифицирование ТГИ различными химическими и физическими методами, что приводит к увеличению или их реакционной способности, или селективности извлечения интересующих продуктов.

Многочисленные исследования в этом направлении в основном носят теоретический характер из-за применения экзотических катализаторов или мало-распространенных и дорогих реагентов, а также жестких условий проведения реакций. Практическое решение проблемы в настоящее время лежит в поисках крупнотоннажных, легкодоступных, активных реагентов и катализаторов, и способов химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических затратах.

#### **Структура и оценка содержания диссертации.**

Работа выполнена в Лаборатории химии бурых углей Института углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (ФИЦ УУХ СО РАН)», г. Кемерово.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы из 360 наименований. Работа изложена на 314 страницах, содержит 89 таблиц, 65 рисунков.

Диссертация посвящена актуальной теме: созданию научных основ эффективных методов выделения из твердых горючих ископаемых (ТГИ) ценных органических соединений путем разрушения межмолекулярных взаимодействий в органической массе углей и увеличения их растворимости. Это достигается применением алкилирования алифатическими спиртами при протекании реакций этерификации и переэтерификации. Данный способ модифицирования позволяет значительно увеличивать выход битумоидов из ТГИ и получать с высоким выходом буроугольный воск улучшенного качества, а также гуминовые вещества, обладающие повышенной биологической активностью. В диссертационной работе изучены особенности изменения группового, функционального и компонентного состава битумоидов, гуминовых веществ и остаточного угля ряда горючих ископаемых гумусового происхождения при алкилировании их алифатическими спиртами в присутствии сильных протонных кислот.

Таким образом, в диссертации содержится решение научной проблемы и изложены новые научно обоснованные технологические принципы, имеющие важное хозяйственное значение для развития химической технологии топлива.

**Научная новизна диссертационной работы** заключается в следующем:

- Впервые на основе комплексного экспериментального исследования изучены особенности изменения группового, функционального и компонентного состава и свойств битумоидов, гуминовых веществ и остаточного угля ряда горючих ископаемых гумусового происхождения низкой степени углефикации при алкилировании их алифатическими спиртами в присутствии сильных протонных кислот.
- Получен ряд моделей, описывающих выходы битумоидов из алкилированных ТГИ в зависимости от условий алкилирования, и разработаны модели, связывающие реакционную способность ТГИ при алкилировании спиртами со структурно-групповыми параметрами органической массы.
- Впервые установлено, что алкилирование ТГИ низкой степени углефикации спиртами при катализе протонными кислотами в низкотемпературных усло-

виях заключается главным образом в этерификации и переэтерификации карбоксильных и сложноэфирных групп органической массы ТГИ.

- Впервые достигнута высокая – до 75% степень деполимеризации органической массы ТГИ низкой степени углефикации в мягких условиях за счет разрушения сложноэфирных связей, а также нарушения системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества ТГИ. На этой основе разработан новый способ получения обессмоленного горного воска, заключающийся в предварительной обработке угля алифатическим спиртом в присутствии протонных кислот и последующей экстракции.
- Впервые на основе радиометрического исследования определено количество углерода алкильного радикала спирта, внедренного в результате алкилирования в состав битумоидов и остаточного угля.
- Впервые показано, что гуматы натрия и калия, полученные из последовательно алкилированных и дебитуминированных ТГИ гумусовой природы, характеризуются повышенным содержанием ароматических структур, близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей бурогоугольной стадии зрелости и сами проявляют повышенную биологическую активность.
- Впервые определено, что в результате алкилирования спиртами термостойкость остаточного угля снижается, и у него появляются спекающие свойства.

**Значимость для науки и производства, полученных автором диссертации результатов.** На основе проведенных экспериментальных исследований по низкотемпературному алкилированию ТГИ предложен новый способ получения бурогоугольного воска с высоким выходом и улучшенным качеством. На основании полученных регрессионных моделей зависимостей выходов экстрагируемых веществ от условий алкилирующей обработки ТГИ проведена оптимизация процесса по количественному выходу битумоидов. Разработаны модели «структура-свойство», определяющие реакционную способность ТГИ гумусового ряда в ре-

акции алкилирования. Предложен одностадийный способ алкилирования углей в мягких условиях с высоким выходом экстракционных продуктов. Использование найденных закономерностей изменения функционального и компонентного состава битумоидов и гуминовых веществ позволит получать новые продукты с заданным составом и физико-химическими свойствами. На основе экспериментальных результатов работы возможно создание комплексной экстракционной переработки низкосортных ТГИ с последовательным получением восков, смол и гуминовых веществ в единой технологической линии. По результатам работы создан опытно-экспериментальный стенд для разработки базовых технологий комплексной переработки бурых углей.

**Достоверность научных положений и выводов**, сформулированных в работе, обеспечивается использованием комплекса современных физико-химических методов исследования: ИК-, ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, дериватографии. Кроме того, обоснованность полученных в работе Жеребцова С.И. данных подтверждается адекватностью созданных регрессионных моделей, воспроизводимостью экспериментальных данных.

**Использование результатов и выводов диссертации.** Разработанные положения диссертационной работы и её выводы представляют интерес для специалистов в области углехимии, занимающихся вопросами химизма преобразования органической массы углей в целом, а также химией липидных и гуминовых компонентов генетических предшественников углей – торфов и сапропелей. Результаты и выводы могут быть использованы в исследованиях, проводимых в следующих организациях: Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутский государственный университет и других. Полученные данные рекомендуется учитывать при проектировании производств горного воска и гуминовых препаратов на базе бурых углей Южно-Уральского, Канско-Ачинского бассейнов.

**По диссертации имеются следующие замечания:**

1. В работе отсутствует обоснование использования для исследования наряду с образцами гумусовых углей образца Барзасского сапромиксита. К сожалению, не приведен и его петрографический состав, что существенно затрудняет сравнительный анализ полученных результатов по выходу и составу продуктов алкилирования.

2. Не рассматривается возможность образования при алкилировании простых эфиров с участием алкилирующего спирта и продуктов деструкции угля.

3. В таблицах 2.1 и 3.6 диссертации имеет место дублирование данных технического и элементного анализа исследуемых образцов углей.

4. В таблице 5 автореферата и таблице 3.15 диссертации не указано в процентах на что рассчитан групповой состав воска александрийского бурого угля.

Данные замечания носят рекомендательный характер и не снижают высокой оценки диссертации.

**Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.**

Диссертация Жеребцова С.И. характеризуется логичностью построения, аргументированностью основных научных положений и выводов, а также четкостью изложения.

Основные положения диссертации получили полное отражение в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертации опубликовано 38 работ, в том числе 25 статей в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, 1 авторское свидетельство СССР и 2 патента РФ. Результаты диссертации апробированы в виде 9 докладов на значимых отечественных, международных и зарубежных конференциях.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.07- Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в частях:

6. Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии твердых горючих ископаемых. Исследование молекулярного строения и надмолекулярной структуры органической массы углей и их минеральных компонентов. Разработка научных основ новых методов оценки взаимосвязи генезиса, строения и структуры твердых горючих ископаемых с их химико-технологическими свойствами.

7. Физико-химические методы исследования твердых горючих ископаемых с целью повышения качества топлив и нетопливных продуктов на базе углей разной степени углефикации, а также сланцев, торфов, тяжелых нефтяных остатков.

8. Разработка новых процессов переработки органических и минеральных веществ твердых горючих ископаемых с целью получения продуктов топливного и нетопливного назначения.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

**Заключение.** Диссертация «Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации» является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и техническом уровне с применением современных методов исследования. Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные автором, теоретически обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Жеребцову Сергею Игоревичу; они оригинальны, достоверны и отличаются научной новизной и практической значимостью. В диссертации содержится решение научной проблемы – выявлены особенности влияния алкилирования ТГИ гумусового ряда низкой степени углефикации алифатическими спиртами в низкотемпературных условиях на групповой, функциональный, компонентный состав и свойства битумоидов, гуминовых веществ и остаточного угля и изложены новые научно обоснованные технологические принципы, имеющие важное хозяйственное значение для развития химической технологии топлива.



С учетом научной зрелости автора, актуальности, научной новизны и практической значимости работы, диссертация на тему: «Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации» соответствует требованиям «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор Жеребцов Сергей Игоревич заслуживает присуждения степени доктор химических наук по специальности 05.17.07- Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Отзыв на диссертацию обсужден на расширенном заседании кафедры органической химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет», « 11 » 01 2017 г., протокол № 5.

Заведующий кафедрой  
органической химии  
доктор химических наук, профессор

С.Н. Евстафьев

664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83  
ФГБОУ ВО «ИРНИТУ»  
тел/факс 8 (3952)405-100, 405-009, 405- 000  
e-mail: [info@istu.edu](mailto:info@istu.edu)  
кафедра органической химии  
тел. 8(3952)405-123,  
e-mail: [esn@istu.edu](mailto:esn@istu.edu)

