

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию 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»

Твердые горючие ископаемые (ТГИ) могут выступать как альтернативный нефти и газу источник разнообразных ценных химических продуктов, имеющих высокий рыночный спрос.

Методом экстракционной переработки могут быть получены такие вещества как горный воск и соли гуминовых кислот. С целью повышения извлечения восков из торфов и бурых углей применяют различные растворители и добавки к ним, а также высокопроизводительные экстракторы. Все методы извлечения 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 ТГИ является одним из наиболее эффективных способов увеличения ее растворимости.

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.

В настоящее время важнейшие продукты нефтехимии можно получать углехимическим путем. В большинстве процессы химической переработки угля более многостадийны, технически более сложны и требуют более высоких капитальных вложений, в связи с чем их переработка маловостребована, хотя обладает значительным потенциалом роста. В этой связи **несомненной актуальностью обладают** исследования, направленные на получение ценных соединений из различных видов ТГИ. К ним можно отнести исследованием экстракционных процессов,

модифицирование ТГИ химическими и физическими методами, что приводит к увеличению их реакционной способности или селективности извлечения ценных продуктов.

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, 63 рисунка.

Во введении обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, указаны научная новизна и практическая значимость полученных результатов, сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В литературном обзоре представлены данные о строении угля и возможных путях его модифицирования с целью облегчения экстракции битумов. Подробно рассмотрены традиционные методы алкилирования углей, такие как восстановительное алкилирование, алкилирование по Фриделю-Крафтсу, селективное алкилирование по кислородсодержащим функциональным группам углей и ряд других методов. Приводятся механизмы, условия протекания реакций и продукты. Описано влияние алкилирования на структуру органической массы ТГИ. Описаны методы получения и охарактеризован состав буроугольных и торфяных битумов и гуминовых веществ. На основе литературных данных Жеребцовым Сергеем Игоревичем делается вывод о перспективности алкилирования как способа предварительной обработки угля в процессах экстрактивной переработки. Автором выдвинуто предположение о возможности эффективного модифицирования угольного вещества алкилированием одноатомными алифатическими спиртами C_1-C_5 в присутствии сильных протонных кислот, направленного на деструкцию внутри- и межмолекулярных сложноэфирных связей, а также на разрушение системы водородных связей в органической массе ТГИ.

В целом диссертация посвящена 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.

Такой способ модифицирования позволяет значительно увеличивать выход битумоидов 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 условиях 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 буроугольной 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 буроугольного (горного) 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 реакции 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.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов диссертанта не вызывает сомнений, поскольку основные научные положения и практические результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и докладывались на представительных конференциях. В работе использовались современные методы

исследования - такие, как ЯМР-, ИК-спектроскопия, хроматомасс-спектрометрия, дериватография, а также статистические методы оптимизации.

С.И. Жеребцов – автор 99 публикаций, из них 43 в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК и 4 изобретений. Основное содержание диссертационной работы и ее результаты полностью отражены 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. В наукометрических базах Scopus и Web of Science зарегистрировано 22 и 38 публикаций соответственно.

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 и Канско-Ачинского бассейнов.

По диссертации имеются следующие замечания:

1. В работе не охарактеризован полностью образец торфа, приведена только его степень разложения.
2. В работе не приводятся качественные показатели восков из Южно-Уральских углей.
3. В работе недостаточно оценена возможность образования в ходе алкилирования простых эфиров алкилирующего спирта и продуктов деструкции угля спиртового характера.
4. В работе рассматривается только один пример угля буроугольной стадии зрелости не гумусового происхождения – Барзасского сапромиксита и не исследована возможность получения восков и гуматов из сапропелитовых углей.

5. Надежность хроматомасс-спектрометрической идентификации индивидуальных веществ в сложной смеси выше 90% по библиотекам масс-спектров, конечно, позволяет со значительной долей уверенности соотнести масс-спектр вещества с масс-спектром эталонна, однако, в отличие от типичных 96-98% чаще всего обусловленных статистическим шумом, такое отклонение может быть вызвано как малой концентрацией, так и ошибочным отнесением изомера, или неудачным разделением частично слившихся пиков или полным слиянием профиля пика минорных компонентов с профилем пика идентифицируемого вещества, что потенциально способно привести к ошибочной идентификации. К сожалению, для разрешения этой дилеммы необходимы хроматограммы по ионному току, которые в диссертации не содержатся.
6. В работе более 70% использованных в Главе 1 источников информации старше 35 лет, 99% старше 7 лет, и ни одной ссылки за последние 5 лет. Поэтому Глава 1 представляет не современное состояние области, а, скорее, увлекательный научно-исторический очерк. Список источников других глав также является скорее историческим очерком. Кроме того, следует отметить, что работа содержит ссылки на не реферируемые источники информации 155, 156 и 181. В целом, следует отметить, что список литературы, хоть его составление и не является основополагающей частью хорошей работы, оформлен крайне небрежно. Примером чего является хотя бы типичная ссылка: «[352] Structural Features of a Bituminous Coal and Their Changes during Low-Temperature Oxidation ... P. 2538.»

Приведенные 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 представительных 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:

- 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.

- 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.

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

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

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 и экспериментально обоснованы и не вызывают сомнений. Представленные в работе результаты принадлежат Жеребцову Сергею Игоревичу; они достоверны и обладают 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».

Доктор химических наук, профессор,
Заведующий Кафедрой биотехнологии и химии
Тверского государственного
технического университета

 Сульман Эсфирь Михайловна

дата 26.01.2017

Подпись Сульман Э.М. заверяю:
Ученый секретарь ученого совета
Тверского государственного
технического университета
д.т.н., проф. А.Н. Болотов



Почтовый адрес: 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22;
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет»;
Химико-технологический факультет, (просп. Ленина, 25), тел. 78-82-88, доб. 600;
Кафедра биотехнологии и химии;
Сульман Э.М., тел. 8(4822) 78-93-17 доб. 610; E-mail: sulman@online.tver.ru