

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Жеребцова Сергея Игоревича «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 диссертационной работы. Систематические исследования целенаправленного модифицирования бурых углей и торфа необходимы для разработки эффективных технологий использования химического потенциала этих видов твердых горючих ископаемых (ТГИ). Наиболее ценными продуктами, которые могут быть получены на их основе, являются экстракционные битумы и гуминовые вещества. Невысокий выход экстрактов из низкобитуминозных бурых и каменных углей требует разработки методов частичной деполимеризации органической массы углей в мягких условиях. Поэтому проведение систематических исследований алкилирования ТГИ спиртами является актуальным для определения возможностей этого подхода для увеличения выхода и улучшения качества ценных продуктов из ТГИ.

Целью диссертационной работы являлось установление общих закономерностей и особенностей 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.

Формальные признаки диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы из 360 наименований, списка сокращений и условных обозначений. Работа изложена на 314 страницах, содержит 63 рисунка и 89 таблиц. Основное содержание диссертации изложено в 38 публикациях, в том числе в 25 статьях, соответствующих перечню ВАК, в авторском свидетельстве СССР и 2 патентах РФ. В материалах конференций опубликовано 10 работ.

Новизна исследования и полученных результатов диссертации определяются установлением общих закономерностей влияния алкилирования ТГИ гумусового ряда низкой степени углефикации алифатическими спиртами в присутствии сильных протонных кислот на выход битумов, гуминовых веществ, а также на состав и свойства экстрагируемых продуктов и остаточного угля. Установлены основные реакции,

протекающие при алкилировании, определено количество алкильного радикала, входящего в процессе алкилирования в экстрагируемые продукты и остаточный уголь. Получены модели, связывающие реакционную способность ТГИ со структурно-групповыми параметрами органической массы ТГИ. Новизна новых подходов к переработке ТГИ подтверждена получением патентов.

Практическая значимость. Разработаны научные основы низкотемпературных экстракционных методов получения из ТГИ ценной органической продукции, битумоидов и гуминовых веществ, с использованием алкилирования исходного сырья спиртами. Разработаны новые способы получения буроугольного воска и гуминовых веществ с повышенным выходом и улучшенными характеристиками. Результаты работы могут быть использованы для разработки базовых технологий переработки бурых углей.

Содержание диссертации.

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена литературному обзору. Рассмотрены вопросы модифицирования органической массы углей алкилированием, сделан вывод о перспективности развития метода алкилирования спиртами в присутствии сильных протонных кислот для повышения эффективности получения экстрактивных продуктов из ТГИ гумусового ряда низкой степени углефикации.

Во второй главе приведены данные технического и элементного анализа образцов твердых горючих ископаемых, использованных в работе, описаны методики алкилирования углей, выделения битумоидов и гуминовых кислот, использованные в работе химические и физико-химические методы: технический анализ, элементный анализ, хромато-масс-спектрометрия, ИК-Фурье спектроскопия, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия, термогравиметрия, тонкослойная хроматография.

Третья глава посвящена исследованию влияния процесса алкилирования на выход и состав битумоидов. С использованием методики планирования эксперимента получены регрессионные модели, связывающие значения выходов продуктов экстракции с условиями эксперимента и структурно-групповым составом ТГИ. Установлены закономерности влияния алкилирования ряда бурых углей и торфа на групповой и компонентный составы восковой фракции битумоидов и экстракционных смол. В восках и экстракционных смолах из алкилированных ТГИ кроме нативных сложных эфиров также содержатся эфиры спиртов - алкилирующих реагентов.

В четвертой главе рассмотрены вопросы механизма алкилирования ТГИ спиртами: динамика изменения состава реакционной смеси, зависимости выходов экстрактов от природы спирта, количественное распределение углерода алкилирующего реагента в продуктах алкилирования с использованием метанола, меченного изотопом ^{14}C . Использование радиометрического метода позволило установить, что основной причиной перехода органической массы ТГИ в растворимое состояние является инициируемое алкилированием в присутствии протонной кислоты разрушение сложноэфирных группировок и межмолекулярных взаимодействий. Расход алкилирующего агента на органическую массу угля незначителен (около 3% масс.).

Пятая глава. На примере бурого угля и торфа рассмотрено влияние алкилирования на состав и свойства гуминовых кислот. Алкилирование торфа увеличивает выход гуминовых кислот, для бурого угля наблюдается обратная зависимость. В обоих случаях алкилирование уменьшает содержание свободных карбоксильных групп вследствие протекания реакции этерификации на стадии алкилирования. Увеличение ароматичности гуминовых веществ, выделяемых после проведения стадий алкилирования и экстракции битумов, повышает их биологическую активность. Это показано результатами полевых испытаний по определению биологической активности гуматов натрия, полученных из исходных и модифицированных ТГИ.

В шестой главе показано влияние алкилирования на свойства остаточного угля.

Преимущественное экстрагирование веществ алифатической природы из алкилированных углей приводит для большей части изученных ТГИ к относительному увеличению доли ароматических структур в остаточных углях. Остаточные угли характеризуются пониженной термостойкостью и повышенным выходом летучих веществ. На примере угля Караканского месторождения установлено положительное влияние алкилирования на увеличение индекса Рога остаточного угля.

Достоверность результатов и выводов, сделанных на их основе, не вызывает сомнений и подтверждена статистической обработкой экспериментальных данных, полученных на большом числе образцов ТГИ, применением современных инструментальных методов исследования, соответствием основных выводов диссертации современным результатам исследования структуры углей. Выводы по свойствам гуминовых препаратов из алкилированных углей подтверждены полевыми испытаниями.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы в научно-исследовательских организациях, занимающихся вопросами переработки твердых горючих ископаемых, таких как Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН, АО «ВУХИН», в учебных программах ВУЗов соответствующих специальностей.

Замечания по диссертации:

1. Некорректно количественно отождествлять выход экстрактов (до 75%) со степенью деполимеризации органической массы ТГИ.

2. Значительную роль в стабилизации структуры бурых углей играют солевые комплексы кислот и фенолов органической массы углей $M^{+}OOC-$ и $M^{+}OAr$ с участием зольных компонентов. С этой точки зрения следовало уделить больше внимания вопросам состава золы отдельных углей и роли деминерализации при обработке спиртами в присутствии кислот на результаты алкилирования. Без сомнения, это не сказалось на основных выводах работы, но могло быть полезным при рассмотрении особенностей поведения углей разных месторождений.

3. В частности, по мнению рецензента, разрушение при каталитическом алкилировании спиртами термически устойчивых комплексов $M^{+}OOC-$ и $M^{+}OAr$ также может быть причиной наблюдаемых экспериментально пониженной термостойкости и повышенного выхода летучих веществ из остаточного угля. Термическое разрушение этих комплексов в исходных углях, скорее всего, приводит к образованию «сшитых» структур и повышению выхода коксового остатка.

4. На общей схеме исследования ТГИ и полученных из них экстрактов было полезно дать информацию по распределению кислот, используемых в качестве катализатора, по продуктам процесса и сравнить особенности распределения различных кислот.

5. В качестве основного метода идентификации различных групп органических соединений успешно использован метод ИК спектроскопии. Для удобства рассмотрения можно было привести одну таблицу с характеристичными частотами поглощения основных функциональных групп, что позволило бы исключить повторы при описании ИК спектров и избежать отдельных неточностей в отнесении полос поглощения.

6. Несколько выпадают из общей концепции работы данные по содержанию биологически активных компонентов в битумоидах торфа и бурых углей (таблица 3.25). Это литературные данные или результаты, полученные автором?

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

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям.

Основные положения диссертации 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. Результаты диссертации апробированы в виде 10 докладов на представительных отечественных, международных и зарубежных конференциях.

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

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.

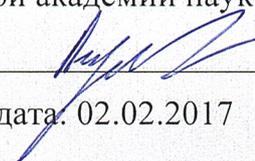
Заключение.

Диссертация Жеребцова С.И. «Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации» представляет собой законченную научно-исследовательскую работу на актуальную тему, в которой установлены общие закономерности алкилирования ТГИ гумусового ряда низкой степени углефикации алифатическими спиртами в низкотемпературных условиях и влияние этого процесса на групповой, функциональный, компонентный состав и свойства битумоидов, гуминовых веществ и остаточного угля.

Совокупность новых научных результатов, полученных диссертантом, может быть квалифицирована как новое крупное научное достижение, имеющее существенное значение для науки и практики использования химического потенциала ископаемых углей гумусового ряда. Основные выводы и рекомендации достаточно обоснованы.

Таким образом, 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,
ведущий научный сотрудник лаборатории органических материалов
Института органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской академии наук,

 Андрейков Евгений Иосифович
дата: 02.02.2017

Подпись д.х.н., профессора Е.И. Андрейкова заверяю
Ученый секретарь ИОС УрО РАН, к.т.н. _____ В. Красникова

гербовая печать

дата:



02.02.2017г.

Почтовый адрес: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук (ИОС УрО РАН), 620990, г. Екатеринбург,
ул. Софьи Ковалевской, д.22 / ул. Академическая, д. 20,
E-mail: cc@ios.uran.ru; тел.: 8(343)362-35-35