

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора технических наук, профессора Шпирта М.Я, о диссертации Сергея Игоревича Жеребцова «Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации», представленной в диссертационном совете Д 212.204 08 на базе РХТУ им. Д.И. Менделеева на соискание степени доктора химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Обобщенная характеристика работы. Работа посвящена изучению взаимодействия углей низкой стадии метаморфизма и торфов со спиртами при температуре их кипения с целью модификации состава и структуры ТГИ для повышения возможности достижения повышения выхода из них ценных химических продуктов (восков, гуминовых кислот и др.) и выявлению общих закономерностей данного процесса. В качестве объектов исследований диссертантом были выбраны Крапивинский торф ($R=25\%$), бурые угли различного состава (Итатский 2Б, Канско-Ачинского бассейна, Тисульский 2Б не окисленный и естественно-окисленный, Александрыйский (Украина) 2Б, Маячный 1Б), а также Караканский Д и барзасский сапромиксит. Подбор образцов характеризует основные виды низкометаморфизованных твердых горючих ископаемых. Образцы указанных ТГИ подвергались алкилированию спиртами (метанолом, изопропанолом, н-бутанолом, изобутанолом и аминовым спиртом). В качестве катализаторов алкилирования использовались протонные кислоты (серная, бензолсульфокислота (БСК) и ортофосфорная (ОФК). Продукты алкилирования экстрагировались с определением выхода восков, смол, гуминовых кислот, остаточного угля и изучением состава и свойств этих продуктов. Для расчета выходов указанных продуктов в зависимости от режимов их извлечения (продолжительности алкилирования, количества экстрагента (спирта), концентрации катализатора) выведены методом оптимального планирования эксперимента регрессионные модели управления и доказана их адекватность статистическим методом по величине коэффициента R , соответствующего (по критерию Фишера) 0,9 или 0,98 уровням значимости. Для изучения полученных продуктов диссертант использовал современные методы исследований (ИК-спектроскопию, ЯМР, тонкослойную хроматографию и дериватографию, радиометрический анализ продуктов алкилирования реагентами, содержащими изотоп ^{14}C .

Полученные результаты позволяют С.И. Жеребцову предложить метод алкилирования низкометаморфизованных ТГИ в качестве нового процесса получения горных восков, модифицированных гуминовых кислот и других химических продуктов.

Актуальность работы подтверждается целесообразностью увеличения масштабов использования бурых углей в России и других странах, обладающих большими запасами

подобных ТГИ и позволяющих добывать их с низкими эксплуатационными затратами и капитальными вложениями.

Научная новизна диссертационной работы С.И. Жеребцова заключается в следующем: впервые на основе экспериментального исследования с привлечением современных методов анализа изучены особенности изменения группового, функционального и компонентного состава, а также свойств битумоидов, гуминовых веществ и остаточного угля твердых горючих ископаемых гумусового происхождения низкой степени углефикации при алкилировании их алифатическими спиртами в присутствии протонных кислот.

Получены и регрессионные уравнения модели, описывающие выход битумоидов из алкилированных ТГИ в зависимости от условий алкилирования, и предложены модели, связывающие реакционную способность ТГИ при алкилировании спиртами со структурно-групповыми параметрами органической массы ТГИ.

Впервые выявлено, что алкилирование торфов, бурых углей, а также углей марки Д и окисленных бурых и длиннопламенных углей низшими спиртами в присутствии протонных кислот при температуре кипения указанных спиртов основано на этерификации и переэтерификации карбоксильных и сложноэфирных групп органической смеси ТГИ низкой стадии углефикации.

Диссертантом показана возможность достижения высокой (до 75 %) степени деполимеризации в мягких условиях органической массы подобных ТГИ 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 протонной кислоты и последующей экстракции.

С помощью 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, характеризуется повышенным содержанием ароматических структур и близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей буроугольной стадии зрелости подобные гуматы проявляют повышенную биологическую активность.

Обнаружено впервые, что в результате алкилирования спиртами термостойкость остаточного после экстракции угля снижается, и у него появляются спекающие свойства.

Практическая значимость диссертационной работы С.И. Жеребцова заключается в том, что на основе проведенных экспериментальных исследований по низкотемпературному алкилированию ТГИ предложен новый способ получения буроугольного воска с высоким выходом и улучшенным качеством. На основании полученных регрессионных моделей зависимостей выходов экстрагируемых веществ от условий алкилирующей обработки ТГИ проведена оптимизация процесса количественного выхода 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 едином технологическом процессе.

Научная новизна и практическая значимость работы подтверждены документально: получено 1 авторское свидетельство СССР и 2 патента РФ.

Достоверность результатов работы подтверждается согласованностью результатов, полученных современными физико-химическими методами исследования: ИК-, ЯМР-спектromетрии, хромато-масс-спектриметрии, тонкослойной хроматографии.

Обоснованность результатов, выдвинутых автором, подтверждается корректностью математических выводов, согласованностью экспериментальных данных, научных выводов и адекватностью созданных регрессионных моделей. Основные результаты диссертации опубликованы в 38 работах, включая 25 статей в рецензируемых журанлах, рекомендованных ВАК, 1 авторское свидетельство СССР и 2 патента РФ, они неоднократно обсуждены на различных конференциях.

Диссертационная работа выполнена автором лично. Личный вклад автора заключается в выборе экспериментальных подходов, обработке и интерпретации полученных данных, формулировании основных подходов, обработке и интерпретации полученных данных, формулировании основных выводов и результатов работ по теме диссертации.

Вклад автора в работы, опубликованные, в соавторстве и включенные в диссертацию заключается в постановке задачи, исходных постулатах, математических

выкладках, расчетах и основных выводах, подготовке рукописей к публикации и их доработка по замечаниям редакций.

Детальный анализ работы

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 314 страницах, содержит 89 таблиц и 63 рисунка.

В первой главе представлен обоснованный анализ работ, выполненных по направлению исследований диссертанта, включающий современные представления о строении органических веществ ТГИ, механизмы восстановительного и невосстановительного алкилирования и исследования образующихся продуктов, изучение буроугольных и торфяных битумов, восков, свойства и перспективы применения гуминовых веществ. На основании приведенного материала С.И. Жеребцов убедительно доказывает, что алкилирование ТГИ спиртами относительно мало изучено, но весьма перспективно для решения поставленной в диссертации задачи.

Во второй главе приведены характеристики изученных диссертантом образцов ТГИ и описаны методики экспериментов. Следовало показать, чем обусловлен конкретный образцов ТГИ.

Результаты основных экспериментальных исследований диссертанта в том числе по разработке регрессионных уравнений, обобщающих эти результаты и позволяющих выбрать оптимальные условия алкилирования представлены в главе 3.

В главе 4 суммированы данные по предложенным С.И. Жеребцовым механизмам алкилирования, а также по распределению продуктов алкилирования при их экстракции.

В пятой главе показано влияние ряда факторов, в том числе вида катализатора и строения спирта на результаты алкилирования, а также свойства и состав гуминовых кислот, их биологическую активность, свойства остаточного угля после извлечения восков, смол и гуминовых веществ из продуктов алкилирования.

В качестве недостатков отметим следующие:

1. Основные достигнутые технологические результаты (извлечение восков гуминовых кислот и др.) даны на сухую беззольную массу. Однако изученные ТГИ отличаются значительно по влажности и зольности (на рабочую массу). Поэтому для выбора ТГИ представляющих первоочередной промышленный интерес для предлагаемого процесса необходимо было указать величины влажности на рабочую массу т.к. указанная аналитическая влажность не может быть применена для решения данного вопроса.

2. Диссертантом показано в противовес точке зрения Т.А. Кухаренко, что гуминовые кислоты повышенной степени ароматичности более перспективны в качестве

добавок в сельском хозяйстве. Однако не объяснено отличие его результатов от таковых Т.А. Кухаренко.

3. Неточно утверждение, что ортофосфорная кислота является сильной.

4. Не даны рекомендации по выбору протонной кислоты для применения в качестве катализатора алкилирования. Непонятно, почему нет данных по результатам применения этанола как агента алкилирования.

5. Излишне подробен литературный обзор (глава 1), который соответствует монографии по данному вопросу, а не диссертации.

Завершает диссертационную работу список использованных источников и научно-патентной литературы из 360 наименований.

Автореферат полностью отражает содержание работы. Научные результаты опубликованы в журналах, включенных в перечень изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки для опубликования результатов диссертации на соискание ученой степени доктора наук («Химия твердого топлива», «Уголь», «Кокс и химия», «Химия растительного сырья», «Химия в интересах устойчивого развития» и прочее») и обсуждены на ряде международных и всесоюзных конференций, а также по результатам работы получены авторские свидетельства и патенты.

Область исследований, результаты которых систематизированы в диссертационной работе Жеребцова С.И., соответствуют паспорту специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ по пунктам 6 и 8.

Высказанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертации Сергея Игоревича Жеребцова «Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации», отличающейся определенной научной новизной и имеющей несомненную практическую значимость.

Заключение

На основании приведенных выше доводов можно сделать заключение о том, что диссертация Сергея Игоревича Жеребцова «Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации» является завершенной научно-квалификационной работой, в целом отвечающей требованиям, предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Работа соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства

Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

Диссертационная работа содержит теоретические положения и новые экспериментальные результаты, совокупность которых можно классифицировать как научное достижение в области изучения свойств ТГИ и разработки процессов по подготовке к реальному их использованию как сырья для широкомасштабного использования в новых направлениях.

Автор обсуждаемой диссертационной работы, Жеребцов Сергей Игоревич, заслуживает присуждения ему искомой ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Главный научный сотрудник
Лаборатории №2 Химии и нефтехимического синтеза
Доктор технических наук, профессор
Лауреат Госпремии СССР

М.Я. Шпирт

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Ордена Трудового Красного Знамени
Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева
Российской академии наук
E-mail: shpirt@yandex.ru
Тел.: 8(495)647 59 27 доб. 120

Подпись д.х.н., профессора М.Я. Шпирта заверяю:

Ученый секретарь ИНХС РАН, к.х.н.

И.С. Калашникова

Дата 09.02.2017

