

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

Д 212.204.08 на базе Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева Министерства образования и науки Российской Федерации, по диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук.

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета

от «28» февраля 2017 года, протокол № 13

О присуждении Жеребцову Сергею Игоревичу, гражданину Российской Федерации ученой степени доктора химических наук.

Диссертация «Алкилирование спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации» в виде рукописи по специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, химические науки, принята к защите «15» ноября 2016 года, протокол № 12, диссертационным советом Д 212.204.08 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Министерства образования и науки Российской Федерации (125047, Москва, Миусская площадь, д. 9, приказ о создании диссертационного совета от «22» сентября 2015 года № 1083/нк).

Соискатель Жеребцов Сергей Игоревич «17» февраля 1963 года рождения, в 1985 году окончил Высшее учебное заведение Кузбасский политехнический институт Министерства высшего и среднего специального образования Российской Советской Федеративной Социалистической Республики, Кемерово.

Диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему: «Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом» защитил в 2002 году в диссертационном совете Д 003.041.01, созданном на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук.

Работает в должности заведующего лабораторией химии бурых углей Института углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук», Кемерово.

Диссертация выполнена в лаборатории химии бурых углей Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово.

Научный консультант: член-корреспондент Российской академии наук, доктор химических наук, профессор Исмагилов Зинфер Ришатович, гражданин Российской Федерации, директор Института углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор Андрейков Евгений Иосифович, гражданин Российской Федерации, ведущий научный сотрудник лаборатории органических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органического синтеза имени И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург;

доктор химических наук, профессор Сульман Эсфирь Михайловна, гражданка Российской Федерации, заведующая кафедрой биотехнологии и химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тверской государственный технический университет», Министерства образования и науки Российской Федерации, Тверь;

доктор технических наук, профессор Шпирт Михаил Яковлевич, гражданин Российской Федерации, главный научный сотрудник лаборатории № 2 Химии нефти и нефтехимического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва;

дали **положительные** отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Иркутский национальный исследовательский технический университет» Министерства образования и науки Российской Федерации, Иркутск, в своем **положительном** заключении, подписанном заведующим кафедрой органической химии, доктором химических наук, профессором Евстафьевым Сергеем Николаевичем и утвержденном исполняющим обязанности ректора, доктором технических наук, доцентом Корняковым Михаилом Викторовичем, указала, что диссертация «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 заслушан и одобрен на расширенном заседании кафедры органической химии «11» января 2017 года, протокол № 5).

Соискатель имеет 99 опубликованных работ, из них по теме диссертации опубликовано 38 работ, общим объёмом **188 страниц**, в том числе 25 статей в научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций (в том числе 23 после защиты кандидатской диссертации). Основное содержание диссертационной работы и ее результаты полностью – отражены в опубликованных работах.

Личный вклад автора в соавторстве заключается в выборе и формировании направлений исследований, разработке экспериментальных подходов, обработке и интерпретации полученных данных, формулировании основных выводов и результатов работ. В работах, опубликованных с соавторами, Жеребцову Сергею Игоревичу принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях. Общее число опубликованных работ без соавторов – 10. Соискателем опубликовано по теме диссертации 10 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов, получено 3 патента и 1 авторское свидетельство, имеет 1 депонированную статью, монографий не имеет.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Жеребцов С.И., Лозбин В.И., Полубенцева М.Ф. Взаимодействие бурого угля Александрийского месторождения с метанолом // Химия твердого топлива. 2003. № 2. С. 8-13.
2. Жеребцов С.И. Взаимодействие углей низких стадий метаморфизма с метанолом // Химия твердого топлива. 2007. №3. С. 60-70.
3. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Алкилирование углей и торфа спиртами // Химия твердого топлива. 2012. № 4. С. 39-52.

4. Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р. Влияние алкилирования бурого угля и торфа на состав извлекаемых из них гуминовых кислот // Химия твердого топлива. 2012. № 6. С. 7-19.

На диссертацию и автореферат поступило 8 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представляемая работа характеризуется высоким теоретическим и экспериментальным уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям Высшей аттестационной комиссии. В отзыве доктора биологических наук Андроханова Владимира Алексеевича, заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института почвоведения и агрохимии Сибирского отделения Российской академии наук в качестве замечания отмечено, что в автореферате нет достаточной информации по необходимым объемам и дальнейшему использованию полученных продуктов в различных отраслях промышленности.

Отзыв доктора химических наук, доцента Розенцвейга Игоря Борисовича, заведующего лабораторией галогенорганических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Иркутского института химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук содержит замечание об отсутствии комментариев по зависимости выхода спиртовых экстрактов и суммы экстрагируемых веществ от природы используемого спирта.

Отзыв доктора технических наук, профессора, члена-корреспондента Российской академии наук, советника Российской академии наук в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А.Трофимука Сибирского отделения Российской академии наук Грицко Геннадия Игнатьевича в качестве замечаний отмечено, что в автореферате слабо (почти отсутствует) отражен опыт и результаты других исследователей, в частности, якутских и зарубежных, также указано, что исследования проведены на ограниченном материале.

Отзыв доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника лаборатории зеленой химии Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук Кряжева Юрия Гавриловича в качестве замечаний отмечено, что в автореферате не отражено влияние выбранного варианта алкилирования на термические характеристики всего исследуемого ряда углей, а также, что не обсуждаются возможные технологические схемы переработки твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации, основанные на полученных в работе результатах фундаментальных исследований.

Отзывы доктора химических наук, профессора Гюльмалиева Агаджана Мирзоевича, главного научного сотрудника лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук; доктора химических наук, профессора Байкенова Мурзабека Исполевича, заведующего кафедрой химической технологии и экологии Республиканского государственного предприятия на праве хозяйственного ведения Карагандинского государственного университета имени академика Е.А. Букетова Министерства образования и науки Республики Казахстан; доктора химических наук, профессора Кузнецова Петра Николаевича, ведущего научного сотрудника лаборатории гидрометаллургических процессов Института химии и химической технологии Федерального исследовательского центра Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук; доктора химических наук, профессора Пройдакова Алексея Гавриловича, декана химического факультета Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Иркутский государственный университет» Министерства образования и науки Российской Федерации замечаний не содержат.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обоснован тем, что официальные оппоненты являются известными авторитетными учеными, имеющими крупные достижения и значительное количество публикаций в сфере химической переработки твердых горючих ископаемых. Ведущая организация широко известна своими достижениями в сфере химических технологий переработки твердых топлив и её ведущие специалисты способны определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- установлены общие закономерности влияния алкилирования твердых горючих ископаемых 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 регрессионные уравнения, связывающие реакционную способность твердых горючих ископаемых со структурно-групповыми параметрами их органической массы;

- расширены технологические возможности получения химической продукции из углей. Новизна подходов к переработке твердых горючих ископаемых подтверждена патентами;

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что: доказано, что основной причиной перехода органической массы твердых горючих ископаемых в растворимое состояние в условиях проведенных экспериментов является инициируемое алкилированием в присутствии протонной кислоты разрушение сложноэфирных группировок и межмолекулярных взаимодействий фрагментов макромолекул. Предложены доказательства, что преобладающими реакциями в превращениях компонентов битумоидов и деполимеризации органической массы твердых горючих ископаемых являются этерификация и переэтерификация.

Применительно к проблематике диссертации результативно использованы статистические методы планирования эксперимента и представление результатов экспериментов с помощью математических моделей. Получены и проанализированы регрессионные уравнения, описывающие влияние условий алкилирования на выход компонентов битумоидов и состав кислых групп гуминовых кислот. Разработаны модели, связывающие реакционную способность твердых горючих ископаемых со структурно-групповыми параметрами их органической массы при алкилировании спиртами.

По результатам радиометрических исследований с применением метанола, меченного изотопом  $^{14}\text{C}$ , количественно установлено распределение присоединенного углерода спирта в растворимых и нерастворимых продуктах низкотемпературного алкилирования бурого угля.

Показано, что последовательное алкилирование и дебитуминирование гумусовых бурых углей приводит к увеличению содержания ароматических структур в получаемых из модифицированных источников гуминовых кислотах. Данные гуминовые кислоты близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей буроугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность.

Значение полученных соискателем результатов для практики подтверждается тем, что на основе проведенных экспериментальных исследований по низкотемпературному алкилированию твердых горючих ископаемых 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 твердых горючих ископаемых проведена оптимизация процесса по количественному выходу битумоидов. Разработаны модели «структура-свойство», определяющие реакционную способность твердых горючих ископаемых 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 твердых горючих ископаемых с последовательным получением восков, смол и гуминовых веществ в единой технологической линии. Для разработки базовых технологий комплексной переработки бурых углей создан опытно-экспериментальный стенд.

Результаты работы могут быть рекомендованы для изучения и внедрения в научных и образовательных организациях, а также на предприятиях по переработке твердых горючих ископаемых, в частности, в Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва; Институте химии и химической технологии Красноярского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук, Красноярск; Институте органического синтеза имени И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург; Акционерном обществе «Восточный научно-исследовательский углехимический институт», Екатеринбург; Иркутском институте химии имени А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск; Иркутском государственном университете, Иркутск; Федеральном исследовательском центре угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– экспериментальные результаты работы получены с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования: ИК-, ЯМР-спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии, тонкослойной хроматографии, дериватографии и подтверждены статистической обработкой экспериментальных данных, полученных на большом числе образцов твердых горючих ископаемых, основные экспериментальные результаты обладают воспроизводимостью;

- идея применения алкилирования спиртами твердых горючих ископаемых низкой степени углефикации для увеличения их растворимости базируется на анализе современных научных взглядов на молекулярное и межмолекулярное строение органической массы твердых горючих ископаемых и представлений о роли сложноэфирных связей в формировании ее структуры.

– достоверность полученных результатов обеспечена использованием методик эксперимента, соответствующих современному научному уровню, и подтверждена их согласованностью;

– выводы диссертации обоснованы, не вызывают сомнения и согласуются с современными представлениями о молекулярной и надмолекулярной структуре углей.

Личный вклад соискателя состоит в выборе и формировании направлений и постановке основных задач исследования, разработке экспериментальных подходов; получении, обработке и интерпретации экспериментальных данных, формулировании основных выводов и результатов работ по теме диссертации; подготовке основных публикаций по выполненной работе.

Диссертация охватывает основные вопросы поставленной научной задачи и соответствует критерию внутреннего единства, что подтверждается наличием последовательного плана исследования,

непротиворечивой методологической платформы, основной идейной линией, концептуальности и взаимосвязи выводов. По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в части пунктов паспорта специальности, а именно:

п.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.

п.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, горфлов, тяжелых нефтяных остатков.

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

Диссертационный совет пришел к выводу, что диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой решена научная проблема создания химических основ эффективного метода выделения из твердых горючих ископаемых ценных органических соединений – горного воска и гуминовых субстанций путем разрушения межмолекулярных взаимодействий в органической массе углей и увеличения их растворимости посредством алкилирования алифатическими спиртами в присутствии сильных протонных кислот. Решение этой проблемы имеет важное значение для науки, практики и хозяйственного использования химического потенциала ископаемых углей гумусового ряда.

По актуальности, новизне, практической значимости диссертация соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук.

На заседании «28» февраля 2017 года, протокол № 13, диссертационный совет принял решение присудить Жеребцову Сергею Игоревичу ученую степень доктора химических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 17 человек, из них 9 докторов наук по специальности и отрасли наук рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение учёной степени – 14, против присуждения учёной степени – 1, недействительных бюллетеней – 2.

Председатель диссертационного совета

Т.В. Бухаркина

Ученый секретарь диссертационного совета

С.В. Вержичинская

