

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Илолова Ахмадшо Мамадшоевича на тему «Синтез 1,3-бутадиена на основе инициированных гетерогенно-каталитических процессов превращения этанола и диметилового эфира», представленной на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3. - органическая химия

Актуальность темы. Нефть – невозобновляемый ресурс. Когда-нибудь, даже если она не закончится, ее использование в качестве топлива станет экономически невыгодным. Поэтому сейчас актуальны проблемы как увеличения глубины переработки, так и поиска альтернативы, желательной возобновляемой. Альтернативные нефти источники сырья привлекают внимание исследователей и промышленных предприятий в связи с экологическими проблемами и дефицитом объемов использования легкодоступной и «светлой» нефти в области промышленности мономеров синтетического каучука. Этанол и диметиловый эфир, полученные из биомассы представляют интерес с практической и научной точек зрения и используются для производства 1,3-бутадиена. Разработка гетерогенно-каталитических превращений этанола и диметилового эфира сводится к созданию одностадийных высокоселективных непрерывных технологических процессов. Решение этой актуальной задачи сводится к созданию производительных высокопрочных гетерогенных катализаторов. Высокие требования, предъявляемые к таким каталитическим системам, стимулируют поиск инициаторов, обеспечивающих высокую производительность по целевым продуктам в течение длительных циклов осуществления реакций. Применение инициаторов для гетерогенно-каталитических реакций дегидрирования, дегидратации и олигомеризации этанола и диметилового эфира является актуальной задачей при разработке указанного круга процессов.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Используются следующие методы: кинетический, термодинамический, рентгенфлуоресцентный анализ, газовая хроматография, хромато-масс-спектрометрия, спектрокинетический метод *in situ*, атомно-адсорбционный анализ, электронная спектроскопия с квантово-химическим расчетом электронной структуры всех компонентов методом теории функционала плотности DFT/UB3LYP/6-311G(d,p). Результаты диссертационного исследования опубликованы в профильных рецензируемых журналах на

русском и английском языках, представлены на международных научных конференциях и симпозиумах.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Впервые показан возможный механизм, сопряженный с действием инициатора, образования 1,3-бутадиена из этанола и диметилового эфира с привлечением детальной кинетики для процессов их каталитического дегидрирования в присутствии пероксида водорода и показаны их сравнительные характеристики и приводится детальный анализ механизмов образования целевого соединения. Показано влияние пероксида водорода на поверхность бинарных катализаторов различных оксидов металлов: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{ZrO}_3\text{-ThO}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, MgO-SiO_2 и в объеме реактора с анализом полученных радикалов $\text{OH}\cdot$ и $\cdot\text{HO}_2$ используя квантово-химическое моделирование. Разработаны селективные высокопроизводительные модифицированные каталитические системы на основе оксидов алюминия и цинка для процессов превращения этанола и диметилового эфира в 1,3-бутадиен в присутствии пероксида водорода. Предложена кинетическая модель многостадийного процесса получения 1,3-бутадиена из этанола на катализаторе ЦАК-16 ($\text{K}_2\text{O-MgO-ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Изучены кинетические закономерности превращения диметилового эфира на катализаторе ЦАК-16 и динамика дезактивации процесса с последующим определением основных стадий образования конечного продукта. Проанализированы возможные механизмы получения 1,3-бутадиена из диметилового эфира: кросс-конденсация (Принс механизм) через этанол и дальнейший распад по Лебедеву через бутилены.

Значимость для науки и практики полученных автором диссертации результатов. Полученное соединение – бутадиен-1,3 является одним из наиболее важных мономеров в промышленном производстве синтетических каучуков. Экспериментальная апробация предложенных каталитических систем подтверждена актами испытаний в ОАО «ЭЛИНП», Электрогорский Институт нефтепереработки имени академика С.Н. Хаджиева, г. Электрогорск, Московская область, Российская Федерация.

Испытания синтезированных катализаторов и анализ полученных данных также были проведены в ОАО Ефремовский завод синтетического каучука МИТХТ им. М.В. Ломоносова, г. Ефремов, Тульская область, Российская Федерация.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов. Результаты работы могут быть использованы на производственных предприятиях по синтезу органических веществ и в аналитических лабораториях.

Оценка содержания диссертации ее завершенность в целом. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, литературы из 227 источников и двух приложений. Работа изложена на 265 страницах компьютерного текста, включая 38 рисунков, 18 схем и 38 таблиц.

Во введении рассмотрены основные процессы превращения этанола и диметилового эфира в ценные продукты нефтехимии и их использование в качестве альтернативы нефти. Определены цель, задачи, актуальность, практическая значимость и научная новизна результатов диссертационного исследования.

В первой главе приведен подробный анализ каталитических процессов на основе биомассы, где основными классами соединений являются олефины, ароматические соединения, углеводороды бензинового и керосинового рядов. Рассмотрены разновидности сопряженных и цепных реакций с учетом их развития в окислительных процессах, биохимии, нефтехимии и органической химии.

Во второй главе описаны методы синтеза бутадиена-1,3, приведены аппаратное оформление инициированных каталитических процессов оксигенатов, методы расчетов целевых реакций и образованных активных частиц при использовании инициатора. Описаны синтез катализаторов, физико-химические методы анализа структурных и поверхностных характеристик синтезируемых катализаторов и реакций их получения.

В третьей главе приведены инициированные процессы превращения метанола, этанола и диметилового эфира в целевой продукт, проанализированы оптимальные условия проведения процессов, показаны синтез и физико-химический анализ образцов катализаторов.

В четвертой главе (обсуждение результатов) даны кинетические, квантово-химические и термодинамические расчеты целевых и побочных реакций.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком литературы и двумя приложениями. Приложения включают акты испытаний превращения этанола в 1,3-бутадиен.

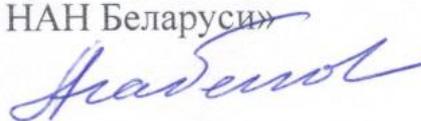
Замечания по работе

1. В термодинамических и квантово-химических исследованиях сискателю получены интересные результаты при изучении равновесных концентраций, зависящих от температуры. Предлагаю изучить адсорционные характеристики на поверхностях катализаторах для получения более полной картины.
2. Сопряжение основной реакции пероксидом водорода приводит к увеличению выхода целевого продукта. Как были обнаружены радикалы OH и HO₂?
3. В работе приводятся кинетические расчеты основных и побочных реакций превращения этилового спирта и диметилового эфира. С чем связана разная единица измерения скорости подачи сырья в случае этанола LHSV⁻¹ и диметилового эфира GHSV⁻¹?

Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати. Основные результаты диссертации отражены в 106 научных работах, в том числе в 30 статьях в журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, в 12 журналах, включенных в международные базы данных научного цитирования Scopus и Web of Science; 55 научных работ опубликованы в материалах международных и всероссийских конференций и симпозиумов; защищено 9 патентов. Основные положения и выводы, сформулированные в диссертации, содержатся в публикациях соискателя; на момент выхода из печати все представленные результаты являлись новыми.

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней. Работа Илолова А.М. является законченным самостоятельным исследованием по актуальной теме, результаты которой вносят существенный вклад в химию этанола и диметилового эфира. Рассматриваемые положения в диссертации охватывают задачи, включенные в паспорт специальности по органической химии. Полученные экспериментальные данные и их интерпретация соответствуют фундаментальным представлениям об органической химии. Достоверность результатов основаны на современных физико-химических и квантово-химических методах исследования, согласуются с классическими и новейшими представлениями о химии этанола и диметилового эфира. Автореферат диссертации полностью отражает содержание диссертации.

Официальный оппонент:
заведующий отделом физико-химии
тонкопленочных материалов,
Государственное научное учреждение
«Институт химии новых материалов НАН Беларуси»
академик, д.х.н., профессор

 Агабеков В.Е.



Подпись: Агабеков В.Е.
УДОСТОВЕРЯЮ
Ученый секретарь, к.х.н.
Михайловский Ю.К.