

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Илолова Ахмадшо Мамадшоевича

на тему «**Синтез 1,3 –бутадиена на основе инициированных гетерогенно-каталитических процессов превращения этанола и диметилового эфира**», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 - Органическая химия

Актуальность и научная новизна

1,3-Бутадиен является одним из важнейших соединений в современной химической промышленности. Он является мономером для получения синтетического каучука, без которого просто невозможно представить современное общество. Также 1,3-бутадиен используется для получения большого ряда других жизненно важных соединений. Разработаны различные промышленные методы получения 1,3-бутадиена. В настоящее время самым эффективным методом получения дивинила является каталитическое дегидрирование природного бутана или бутенов, содержащихся в газах термической переработки нефти. Однако данный путь получения 1,3-бутадиена с каждым годом теряет свою значимость в связи с тем, что в мире наблюдается устойчивая тенденция уменьшения доли «легкой» нефти в общем добываемом объеме. Кроме того, по мере истощения одних месторождений приходится в качестве источника бутана или бутенов использовать нефти других месторождений, которые заметно отличаются по своему составу и свойствам. Это приводит к тому, что надо изменять условия проведения процесса и состава катализаторов, что приводит к дополнительным существенным затратам. Альтернативой является использование процессов получения дивинила из соединений, получение которых может быть легко стандартизовано и масштабировано. Такими соединениям являются этанол и диметиловый эфир. В промышленности бутадиен получают по реакции Лебедева пропусканием паров этилового спирта при 400-600 °С над катализатором, обладающим одновременно дегидрирующим и дегидратирующим действием: Процесс был

реализован в промышленном масштабе еще в 1932 году. Бурный рост населения в последние десятилетия привел к тому, что этанол стал широко использоваться для получения очень широкого круга продуктов, что стало сказываться на его доступности и стоимости. До недавнего времени экономически обоснованным и крупномасштабным процессом было получение этанола из сахарного тростника в Бразилии, что позволило использовать его в качестве альтернативы бензину. Однако данный процесс стал возможен благодаря специфическим географическим и климатическим условиям Бразилии. Хорошо известные и отработанные процессы получения этанола из традиционных растительных источников или гидратацией этилена в настоящее время не являются достаточно экономически оправданными для использования полученного таким путем этанола в синтезе 1,3-бутадиена. Развитие методов генетической инженерии позволило кардинально решить проблему удешевления получения этанола. Полученные рекомбинантные штаммы позволяют получать мономер из нетрадиционного сырья, а содержание этанола в реакционной смеси в два раза выше по сравнению с самыми лучшими природными штаммами бактерий и дрожжей.

Как уже отмечалось выше, процесс получения 1,3-бутадиена из этилового спирта протекает в жестких условиях и повышенные температуры являются причиной коксования используемых катализаторов.

Диметиловый эфир является вторым перспективным мономером для получения дивинила. В настоящее время в литературе имеются данные по проведению такого процесса, однако данные по систематическому исследованию механизма(ов) протекания реакции(ий) отсутствуют.

В связи с вышесказанным актуальность и научная новизна работы Илолова А.М. не вызывает никаких сомнения. Особо следует отметить, что в работе проведены исследования с использованием гибридных катализаторов, которые одновременно проявляют два типа активности, что позволило значительно повысить эффективность разрабатываемых процессов, а также управления ими.

Степень обоснованности научных положений, выводов и

рекомендаций, сформулированных в диссертации обусловлены комплексным подходом к решению поставленной задачи на всех этапах выполнения работы: проведен глубокий анализ имеющихся в литературе данных по механизмам реакции получения дивинила из этанола и диметилового эфира, использованы самые современные и разнообразные экспериментальные методы исследования от контроля и регуляции протекания процессов до детального кинетического анализа и теоретического моделирования и объяснения полученных закономерностей. Выводы и рекомендации сформулированы на основании данных различных типов экспериментов. Авторы провели масштабирование процессов в оптимальных условиях, что является наглядным доказательством достоверности и надежности полученных результатов.

Общая характеристика, структура и оформление диссертации

Диссертационная работа А.М. Илолова построена по традиционному принципу и состоит из Введения, Обзора литературы (Глава 1), Методик исследования (Глава 2), Описания выполненных экспериментов (Глава 3) Обсуждения результатов исследований (Глава 4), Заключения, Выводов, Списка литературы и Приложения. Работа изложена на 265 страницах машинописного текста, содержит 38 рисунков, 18 схем, 38 таблиц и приложений в виде акта испытаний и первых страниц патентов, приведены ссылки на 227 источников на русском и английском языках. Материалы диссертации апробированы на научных конференциях различного уровня. По результатам представленных данных опубликовано 106 публикаций, в том числе 37 статей в журналах из Списка ВАК РФ рецензируемых научных изданий.

Во **«Введении»** автор обосновывает актуальность выбранной темы, формулирует цели и задачи исследования, представляет научную новизну и практическую значимость работы и формулирует основные положения, выносимые на защиту.

«Обзор литературы». Обзор литературы состоит из 14 подразделов, в которых очень подробно и детально рассматриваются гетерогенные

каталитические процессы превращения одноатомных спиртов, алифатических эфиров, Рассмотрены различные пути получения этанола и диметилового эфира (ДМЭ) из биомассы, обсуждается использование синтез-газа как сырья для получения ДМЭ и этанола, методы синтеза этанола из нефтяного сырья. Отдельно рассмотрены процессы конверсии диметилового эфира в олефины, ароматические углеводороды и 1,3-бутадиен. Большой интерес представляет раздел, посвященный анализу объемам, способам производства и выделения 1,3-бутадиена. Отдельно рассмотрены особенности сопряженных процессов и использованию пероксида водорода в качестве индуктора и инициатора в биологии, органической химии и нефтехимии. В целом «Обзор литературы» позволяет понять и оценить важность и актуальность данной работы и понять цели, план и логику дальнейших исследований. Эти аспекты суммированы в подразделе 1.14 Заключение.

Раздел «Методики эксперимента» состоит из 5 частей и включает следующие разделы: Аппаратурное оформление иницированных каталитических процессов оксигенатов, ; Методы синтеза катализаторов для процессов превращения этанола и ДМЭ; Метод испытания активности и хроматографический анализ в промышленных условиях; Физико-химические методы анализа катализатора и поверхностных веществ, Используемые методы расчетов скоростей, энергетических и термодинамических характеристик целевых реакций.

Глава 3 **«Иницированное каталитическое превращение оксигенатов»** включает 5 подраздела и представлена на 58 страницах. В отдельных разделах описаны результаты экспериментов по использованию пероксида водорода для дегидрирования метанола (в формальдгид), этанола, диметилового эфира в дивинил. В отдельном подразделе проведена систематизация и сравнение полученных данных. Также есть раздел, в котором описаны методы получения катализаторов.

За разделом **«Иницированное каталитическое превращение оксигенатов»** (Глава 3) следует раздел **«Кинетические расчеты и квантово-химический анализ реакций»**, в котором проведен очень

квалифицированные и объемный анализ экспериментальных данных с помощью квантохимических методов и проведен детальный кинетический анализа наблюдаемых экспериментальных зависимостей. Данный раздел является очень логичным и необходимым. Он позволяет оценить в комплексе достижения данной работы.

За разделом «**Кинетические расчеты и квантово-химический анализ реакций**» (Глава 4) следует раздел «**Заключение**», в котором кратко представлено обсуждение проделанной работы. Автором кратко, но полно суммированы все результаты, что сильно облегчает оценку данной работы.

«**Выводы**», Сформулированные Илоловым А.М. выводы работы основаны на результатах многочисленных экспериментов, причем в большинстве случаев автором использованы различные методы и взаимодополняемые экспериментальные подходы. В целом достоверность результатов работы и обоснованность выводов не вызывают сомнения.

По данной работе нет замечаний научного характера, однако в плане оформления и использования терминов следует отметить следующее:

1. Добавление к термину «термодинамика» прилагательного «химическая» представляется неудачным, так как термодинамика – это отдельная наука, которая находится на границе физики, химии и математики.
2. В автореферате имеется несовпадение по количеству публикаций в журналах из Списка ВАК рецензируемых научных изданий, указанных в начале автореферата в разделе «Публикации» - 30 с приведенным в конце количеством в Списке публикаций - 37. Также лишним представляется перечисление журналов, индексируемых в международных базах данных. Гораздо проще было их представить в виде отдельного списка в конце автореферата. .

Следует отметить, что сделанные замечания относятся к формальным вещам по оформлению и никоим образом не затрагивают надежность полученных результатов и сделанных на их основе выводов.

Работа А.М. Илолова хорошо оформлена, написана ясным научным языком и хорошо проиллюстрирована. Текст диссертации соответствует установленным правилам научного цитирования, библиографические ссылки оформлены корректно. Содержание автореферата диссертации полностью соответствует содержанию работы. Исследование выполнено на высоком научном экспериментальном и теоретическом уровне. Как уже было отмечено, подавляющее большинство полученных результатов являются абсолютно новыми и потому имеют высокую актуальность, фундаментальную значимость и научную новизну. Диссертационное исследование по своему содержанию соответствует заявленной специальности «1.4.3 - Органическая химия». С учетом важности и высокого уровня проведенных исследований высокая практическая значимость диссертационной работы не вызывает сомнения. Данный факт также подтверждается наличием патентов по теме диссертации. Сделанные по работе замечания не носят принципиального характера и не влияют на основные результаты и выводы диссертации.

Основные результаты работы опубликованы в 37-ти статьях в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий ВАК РФ. Материалы работы также были представлены на ведущих по профилю диссертации международных и российских конференциях. Количество и качество публикаций отражает высокий уровень проведенных исследований.

Таким образом, анализ диссертационной работы А.М. Илолова свидетельствует о ее завершенности и разработке в рамках данного исследования ряда теоретических положений, которые в совокупности можно квалифицировать как новое крупное научное достижение. На основании научной новизны, высокой актуальности и теоретического и практического значения полученных результатов считаю, что диссертационная работа «Синтез 1,3 –бутадиена на основе инициированных гетерогенно-каталитических процессов превращения этанола и диметилового эфира», полностью удовлетворяет требованиям Постановления

Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» с изменениями и дополнениями от: 30 июля 2014 г., 21 апреля, 2 августа 2016 г., 29 мая, 28 августа 2017 г., 1 октября 2018 г., 20 марта, 11 сентября 2021 г., 26 сентября 2022 г., 26 января, 18 марта, 26 октября 2023 г. и 25 января 2024 г., а ее автор, Илолов Ахмадшо Мамадшоевич, заслуживает присуждения искомой степени доктора химических наук по специальности «1.4.3 - Органическая химия».

Официальный оппонент

Тишков Владимир Иванович


профессор химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
Заслуженный работник РФ в сфере образования,
профессор, доктор химических наук

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена
диссертация: 02.00.15 – Кинетика и катализ
профессор по специальности 03.00.04 – Биохимия

Адрес: 119991, Москва, Ленинские Горы, д.1, стр. 11Б

Тел: +7 (495) 514-7909

Адрес электронной почты: vitishkov@gmail.com


В.И. Тишков

«31» января 2024 года

Подпись В.И. Тишкова заверяю:

