

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», по специальности 1.4.3. - Органическая химии представленной на соискание ученой степени доктора химических наук

1,3-Бутадиен (дивинил) и его аналоги (изопрен, 2,3-диметилбутадиен и др.) являются многотоннажными продуктами органического и нефтехимического синтеза. В настоящее время их применение не исчерпывается производством эластомеров и включает получение монодиэпоксидов, алкенилгалогенидов, циклогексенов и др. В последние годы наряду с традиционным сырьем (бутан-бутиленовая фракция) для получения этих диенов используют биоэтанол и диметиловый эфир. Эти процессы стали возможны благодаря созданию и применению селективных гетерогенных катализаторов. В этой связи синтез стабильных высокоселективных и высокопрочных гетерогенных катализаторов для этих процессов является задачей важной и актуальной.

Научные положения диссертационной работы Илолова А.М. вполне обоснованы и подтверждены. Соискателем проведен подробный анализ научно-патентной литературы и на основе известных результатов и собственных экспериментов сделаны выводы и заключения, имеющие большое значение для развития органического синтеза. Обосновано на высоком научно-методическом уровне использованные в работе физико-химические методы изучения гетерогенно-каталитических превращений органических соединений.

Диссертантом опубликовано в высокорейтинговых отечественных журналах содержание диссертации. Научная новизна подтверждена девятью патентами (из них 8 – патенты РФ). Работа Илолова А.М. отличается

оригинальностью и новизной. Для получения 1,3-бутадиена из диметилового эфира использованы оксидные катализаторы, промотированные металлами Zn и Al. Доказан стадийный механизм процесса, включающий промежуточное образование кетонов. На этом основании было предложено проводить сопряженный синтез с использованием в качестве инициаторов пероксида водорода. Модельная реакция окисления циклогексана пероксидом водорода в гетерогенной каталитической системе показала возможность параллельно последовательного протекания окисления и дегидрирования. Эти данные легли в основу впервые осуществленного каталитического дегидрирования этанола в 1,3-бутадиен в присутствии H_2O_2 .

Ценность и значимость рецензируемой работы для экспериментально теоретического развития органической химии безусловна. Разработанные методы превращения этанола и диметилового эфира в 1,3-бутадиен подробно изучены, и определена их кинетика и механизм. Успешно использованы квантово-химические расчеты для оценки эффективности образования целевых продуктов. Сделан обоснованный прогноз поведения сорбционных структур радикалов на поверхности гетерогенных катализаторов. Полагаю, важным и обоснованным использование результатов диссертации Илолова А.М. при разработке и проектировании современных промышленных процессов синтеза дивинила. Новые данные о механизме каталитических реакций следует включать в учебные курсы по специальностям «органическая химия» и «нефтехимия».

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы из 227 наименований и приложения. Работа изложена на 265 страницах компьютерного набора, включая 38 рисунков, 18 схем и 38 таблиц.

Во введении рассмотрены процессы превращения этанола и ДМЭ в ценные продукты нефтехимии и использование этанола и ДМЭ в качестве альтернативы нефти. Определены цель, задачи работы, показана научная новизна результатов.

В первой главе приведен литературный обзор каталитических процессов на основе биомассы (этанол, диметиловый эфир), где основными соединениями являются олефины, ароматические соединения, углеводороды бензинового и керосинового рядов, бутадиен, изопрен, с учетом синтеза образцов гетерогенных катализаторов. Приведены разновидности сопряженных и цепных реакций с учетом их развития в окислительных процессах, биохимии, нефтехимии, органической химии, анализ полученных радикалов в гомогенно-гетерогенных процессах.

Во второй главе описаны методы синтеза целевого продукта, приведены аппаратное оформление, аналитические приборы, методы расчетов целевых реакций и образованных активных частиц при использовании инициатора. Описаны методика синтеза катализаторов, физико-химические методы анализа структурных и поверхностных характеристик синтезируемых катализаторов и реакций.

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

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

Диссертационная работа изложена на 265 страницах, включает введение, четыре главы, заключение с выводами, список использованной литературы и приложение. В целом, диссертация Илолова А.М. является законченным исследованием, выполненным на высоком современном теоретико-экспериментальном уровне и имеет существенную научную ценность и практическую значимость для органической химии.

Диссертация изложена ясно и четко, использована современная терминология и номенклатура органических соединений. Автореферат и

публикации соискателя в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Замечания по работе

1. Вы изучали механизм образования 1,3-бутадиена из этанола и диметилового эфира. В обзорной части приведен механизм с подробным описанием маршрутов формирования целевого соединения, однако в случае этанола механизм не приведен. Было бы наглядней сравнить. – Рекомендация.
2. В части спектрокинетических исследований нет сравнения катализаторов. Или вы приводите аналитические данные наиболее активного образца?
3. При переходе на укрупненную установку на сколько (в процентом выражении) изменилось распределение полученных продуктов и соответственно выход целевого сырья
4. В части конверсии диметилового эфира в 1,3-бутадиен исследован вопрос закоксованности поверхности катализатора и показано что активная часть катализатора «забивается» формальдегидом, однако в части этанола такого исследования нет. С чем это связано?
5. Раздел 2.2 «Пероксид водорода в качестве индуктора и инициатора в биологии, органической химии и нефтехимии» недостаточно подробно связан с основным содержанием диссертации.
6. Следовало подробнее остановиться на активности различных би- и полиметаллических катализаторов.
7. Индексы реакционной способности диметилового и диэтилового эфиров целесообразно подробнее и обстоятельнее связать с выбором оптимальных условий синтеза дивинила.

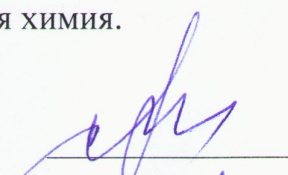
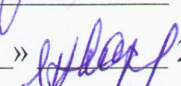
Данные замечания не снижают высокой положительной оценки рецензируемой диссертации.

Диссертационная работа соответствует требованиям, установленным в пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки РФ, утвержденного Постановлением Правительства РФ «О порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 года №842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 №335).

На основании вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Илолова А.М. заслуживает присвоения ученой степени доктора химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия.

Официальный оппонент:

Семен Соломонович Злотский


«29»  2024 г.

доктор химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, профессор, заведующий кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия»

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ)

Почтовый адрес: 450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1; Тел. 8(347)242-08-54

E-mail: nocturne@mail.ru

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет» (УГНТУ)

<https://rusoil.net/ru>

Подпись заведующего кафедрой «Общая, аналитическая и прикладная химия», д-ра хим. наук, профессора Злотского Семена Соломоновича заверяю:

Проректор по научной и инновационной работе


 / И.Г. Ибрагимов
«29»  2024 г.