

УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный
технический университет», доктор технических наук


С.В. Кузьмин
«24» _____ 2022 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования на диссертацию Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича: «РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СТИРОЛА НА ОСНОВЕ МЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА И ВЫСОКОКИПЯЩИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности:

05.17.04 – Технология органических веществ
в диссертационный совет Д 212.080.01, созданный на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Актуальность темы исследования

Мировое производство стирола превышает 30 млн. т в год и он занимает важнейшее место в производстве полистирола, АВС-пластика, термоэластопластов и синтетических каучуков.

Крупнейшим производителем стирола в России является ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Объектом исследования Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича стала технология производства стирола методом дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола, с целью повышения ее эффективности за счет переработки собственных отходов производства в стирол. Решение поставленной задачи требует получения новой физико-химической информации, комплексного изучения химической и выделительной стадий технологии, выявления зависимостей состав-свойство, обладающих возможностями к прогнозированию.

В этой связи, тема диссертации Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича, посвященная разработке технологии получения стирола на основе

метилфенилкарбинола и высококипящих ароматических эфиров, представляется, несомненно, актуальной.

Структура и содержание работы

Диссертация Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича, состоит из введения, литературного обзора, главы, посвященной объектам и методам исследования, обсуждения результатов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 109 стр. машинописного текста, включает 18 таблиц, 31 рисунок, 113 литературных ссылок. Диссертационное исследование хорошо структурировано и рационально выстроено.

В первой части обзора литературы диссертант систематизировал и обобщил данные по способам получения стирола дегидратацией метилфенилкарбинола в газовой и жидкой фазе. Из обзора следует, что в настоящее время наибольшее значение имеет дегидратация МФК в газовой фазе на гетерогенных катализаторах - оксидах титана, ванадия, тория и наиболее распространенного оксида алюминия. Все процессы газофазной дегидратации МФК характеризуются высокой конверсией, селективностью образования стирола и простотой аппаратного оформления. Основным недостатком метода является большие энергозатраты и большое количество трудно утилизируемых побочных продуктов.

Вместе с тем, из обзора следует, что получение олефинов из соответствующих спиртов в жидкой фазе достаточно широко освещено в специальной литературе. Так в качестве катализатора жидкофазной дегидратации МФК может быть использован широкий ряд веществ различной природы от минеральных и органических кислот и их хлорангидридов до магнийорганических соединений и цеолитов. Процессы жидкофазной дегидратации проводятся при более низких температурах, чем газофазные. Также эти процессы характеризуются более низким выходом побочных продуктов, тяжелокипящих смол и химически загрязненной воды, при этом не встает вопрос об утилизации отработанного катализатора. Но, несмотря на то, что жидкофазные процессы получения стирола дегидратацией МФК более предпочтительны, они до сих пор не дошли до практической реализации, что естественно предопределило первоначальные цели работы.

Во второй части обзора литературы автор показал современные представления о карбоний-ионном механизме реакции дегидратации метилфенилкарбинола, включающий механизмы внутримолекулярной и межмолекулярной дегидратации метилфенилкарбинола, а также представил схему образования продуктов дегидратации МФК при использовании в качестве катализатора активного γ -оксида алюминия.

Химическая схема процесса включает 8 значащих для материального баланса параллельных и последовательно-параллельных превращений МФК, из которых три имеют ключевое значение для обеспечения высокого выхода стирола:

- реакция внутримолекулярной дегидратации МФК с образованием стирола (реакция 1);
- параллельная реакция межмолекулярной дегидратации МФК с образованием дифенилдиэтилового эфира (ДФДЭЭ) (реакция 2);
- последовательная реакция дегидратации ДФДЭЭ с образованием стирола (реакция 3).

В третьей части обзора приведено описание технологической схемы получения стирола газофазным способом на ПАО «Нижнекамскнефтехим» в процессе совместного получения окиси пропилена и стирола. Автор отмечает, что длительная эксплуатация производства позволила отнести к недостаткам существующей схемы дегидратации МФК большой расход пара на пароразбавление, а также недостаточно высокие показатели конверсии МФК (90%) и селективности по стиrolу (85-90%) из-за образования большого количества побочных компонентов и снижения активности катализатора.

В четвертой части обзора отмечается, что количество побочных продуктов в производстве стирола составляет 100 тыс. т в год и на данный момент лишь очень небольшие объемы этих отходов перерабатываются в стирол, антиоксиданты, в системы добычи, транспортирования и хранения нефти и некоторые другие продукты. Побочные продукты в производстве стирола во многом представляют собой, так называемые высококипящие компоненты (ВКО) с высоким содержанием тяжелых непредельных и ароматических эфиров.

Автор предположил, что одним из перспективных способов переработки данных отходов может стать получение дополнительного количества стирола путем разложения фракции ВКО, а более эффективным способом получения стирола может стать процесс получения стирола дегидратацией смеси фракций МФК и ВКО в жидкой фазе с использованием гомогенных катализаторов.

Достоверность основных результатов работы

Во второй главе, посвященной объектам и методам исследования, приведены качественный и количественный состав фракций МФК и ВКО, описание лабораторных установок жидкофазной дегидратации МФК периодического действия, непрерывного действия и установки парофазной дегидратации, методики хроматографического анализа углеводородной

фракции, куба дегидратации МФК и исходной фракции метилфенилкарбинола и методики идентификации компонентов методом хромато-масс-спектрометрии. Моделирование и расчет технологических схем проводился с помощью программного комплекса математического моделирования «Аспен Хайсис 10». Были осуществлены моделирование и расчет технологических схем выделения стирола из реакционных масс, полученных с использованием шихты, содержащей фракции ВКО в разных соотношениях.

Обсуждение результатов (глава 3) начинается со сравнительного испытания гомогенных и гетерогенных катализаторов. Автором показана принципиальная возможность разложения высококипящих продуктов, образующихся в процессе получения стирола, методом парофазной дегидратации МФК с хорошими показателями конверсии. Наилучшие показатели по конверсии ВКО достигнуты в присутствии γ - Al_2O_3 (50,8 %), при этом наибольшая конверсия МФК достигнута в присутствии Цеокара (81,3 %), а содержание стирола в реакционной массе – в присутствии Кпф.2 (38.25 %).

Дальнейшие исследования были проведены по изучению влияния разбавления растворителем, пароразбавления и объемной скорости подачи сырья. В разработанных условиях (температура – 290 °С; разбавление паром: водяной пар : исходная фракция в весовом соотношении 1:1; объемная скорость подачи сырья 0,4 ч⁻¹) конверсия фракций МФК и ВКО составила 60–95 %, а содержание стирола в углеводородном слое реакционной массы разложения находилось на уровне 50–60 % масс. Однако, как правило, в процессе разложения шихты в присутствии гетерогенного катализатора уже через 16–20 часов непрерывной работы наблюдается быстрое снижение активности катализатора до уровня 40-50 % с избирательностью на 10 % мол. После каждой регенерации производительность катализатора уменьшалась в два раза.

Поэтому дальнейшие исследования проводили в присутствии гомогенного катализатора. В качестве гомогенных катализаторов были испытаны образцы, полученные на основе сульфаминовой, сульфаниловой и серной кислот. Установлено что основная часть ВКО содержит значительное количество простых и сложных эфиров ароматического ряда, главным из которых является 1,1'-дифенилдиэтиловый эфир (76 % масс.), дегидротация которых приводит к образованию стирола. Автором установлено, что наибольший выход стирола наблюдается при использовании в качестве катализатора сульфаминовой кислоты, при этом отмечается меньшее образование ВКО. Таким образом, оптимальными условиями для непрерывно

действующей лабораторной установки автор считает следующее: объемная скорость подачи шихты в реактор составляет $1,5-1,7 \text{ ч}^{-1}$, температура реакции $190 \text{ }^\circ\text{C}$, содержание катализатора на основе сульфаминовой кислоты $0,1 \text{ \%}$ масс. В этих условиях конверсия МФК и селективность образования стирола, находятся на уровне $97,5-97,6$ и $99,75 \text{ \%}$ мол. соответственно. При этом остаточная концентрация ВКО находится на уровне $2,8 \text{ \%}$ масс., что обеспечивает высокие технико-экономические показатели процесса в целом.

В квалификационном плане важно подчеркнуть, что диссертант не ограничился чисто экспериментальными исследованиями, а осуществил с помощью программного комплекса математического моделирования «Аспен Хайсис 10» моделирование и расчет технологической схемы получения стирола, в которой в качестве сырья используется смесь фракций МФК и высококипящих ароматических эфиров, содержащихся во фракции ВКО парофазного процесса получения стирола.

В процессе моделирования решались следующие задачи:

- изучить возможность подачи острого водяного пара в кубовую часть реактора для полного выделения стирола в виде азеотропа;

- изучить, как соотношение между фракциями МФК и ВКО в составе шихты равное $100/0$, $90/10$, $80/20$, $70/30$, $60/40$ влияет на количество получаемого стирола.

В результате моделирования было установлено, что введение водяного пара за счет изменения температурного режима реактора, уменьшает содержание тяжелых продуктов в верхней части реактора и способствует выделению всего стирола в виде фракции азеотропа, состоящей на 60 \% масс. из стирола и на 40 \% масс. из воды. Эти результаты в последующем были подтверждены в лабораторных экспериментах.

Результаты моделирования показали также, что с изменением соотношения между фракциями МФК и ВКО в составе шихты значительно сокращается расходная норма по сырью в расчёте на МФК на тонну получаемого стирола. Замена фракции МФК на фракцию ВКО парофазного процесса позволяет сохранить практически постоянной выработку товарного стирола, при этом расход МФК уменьшается от 10 до 40 \% масс.

Естественным продолжением исследования явилась разработка технологической схемы получения стирола с использованием шихты на основе МФК и ВКО. Схема содержит вновь разработанную стадию синтеза стирола жидкофазной дегидратацией шихты состава МФК/ВКО равного $80/20$, который представляет собой пример совмещенного процесса, т.к. может быть осуществлен в реакторе-ректификаторе при температуре $190-210$

°С. Для выделения целевого стирола и побочных продуктов предусмотрено использовать установки действующего производства.

Все вышеописанное свидетельствует о научной новизне и высокой научной значимости диссертационного исследования Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича.

Практическая значимость результатов связана с установленными автором условиями получения стирола с выходом не менее 95 % масс. жидкофазной переработкой смеси высококипящих простых и сложных ароматических эфиров и МФК. Предложенный способ совместной переработки ВКО и МФК позволяет увеличить выход стирола на ~20 % масс., а также уменьшить количество отходов, не имеющих квалифицированное применение.

Показано, что осуществление процесса дегидратации смеси высококипящих простых и сложных ароматических эфиров и МФК в присутствии острого пара, взятого в массовом соотношении острый пар:шихта не менее 0,45:1,0, обеспечивает более полное извлечение стирола из реакционной зоны при более низких температурах с содержанием его в дистилляте не менее 95 % масс.

Разработана принципиальная схема совместной переработки МФК и ВКО в стирол и рассчитан материальный баланс процесса. Приведенные сведения позволяют говорить о практической полезности диссертации Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича.

Завершают работу выводы, которые соответствуют целям и задачам исследования и в полной мере отражают полученные автором результаты.

В целом можно сказать, что диссертация Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича выполнена на высоком научном уровне с применением современных физико-химических методов исследования и расчета с помощью программного комплекса математического моделирования «Аспен Хайсис 10». Представленные в работе результаты достоверны, выводы и рекомендации хорошо аргументированы. Работа логически выстроена и ясно изложена.

Автореферат диссертации по своей структуре и содержанию является полноценным отражением диссертационной работы, основные материалы исследования достаточно полно опубликованы автором в открытой печати в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, в 9 тезисах научных докладов, в 2 патентах РФ.

По материалам диссертации можно сделать следующие замечания:

1. Требуется пояснение, в чем отличие ВКО от ВКК.
2. Стр. 61 (стр. 8 АР).

Как понимать выражение: «при селективности образования стирола, равной 103.6 % мол.».

3. Стр. 69 (стр. 11 АР).

Для исследований в периодически действующем реакторе приводится концентрация катализатора 0,1 моль/л. Хотелось бы понять, как это согласуется с приведенной выше информацией, что «Катализаторы загружались в реакционную массу в виде раствора соответствующей кислоты в МФК, в количестве 0,5 моль кислоты на 1 дм³ МФК, в качестве промотирующей добавки в катализаторе использовалось основание Манниха в количестве 0,1 моль в расчете на загруженную кислоту... опыты проводились при дозировке катализатора 0,02 % масс.».

4. Стр. 77 (стр.12 АР).

Показано, что оптимальная объемная скорость подачи шихты в реактор составляет 1,5-1,7 ч⁻¹, а в заключении объемная скорость подачи шихты приводится в интервале 1,2-2,0 ч⁻¹.

5. Из каких соображений было принято решение увеличить температуру со 160 °С до 190 °С при переходе с периодического реактора на непрерывный.

6. Стр. 78 (стр.13 АР).

Автор ссылается на известные константы скорости k_1 и k_2 при двух температурах T_1 и T_2 , однако в тексте диссертации не приводятся ни значения этих констант, ни источник информации.

7. Табл. 16 (табл. 6 АР).

В таблице представлены основные технологические показатели процесса при разных соотношениях между фракциями МФК и ВКО в шихте, которые были получены моделированием с помощью программного комплекса «Аспен Хайсис 10». Судя по представленным результатам расчет касается стадии синтеза и хотелось бы знать какими кинетическими моделями пользовался автор в процессе моделирования, если рассчитывался кинетический реактор или какими значениями конверсии и селективности и на каком основании пользовался автор, если рассчитывался конверсионный реактор.

8. Таблица 4 АР.

1). Требуется пояснение, что означают значения первого столбца «Исх.» и «1:0».

2). Чем можно объяснить, что конверсии ВКО,% (второй столбец) сначала падает, затем возрастает и в конце опять падает.

9. В работе имеются опечатки:

на стр.11 АР

- для исследований в периодически действующем реакторе приводится объемная скорость подачи шихты $1,5 \text{ ч}^{-1}$;
- перепутаны пояснения к рисункам 2 и 4 и сам рисунок 4 в автореферате отсутствует.

Эти замечания, однако, носят частный характер и не влияют на общую оценку полученных результатов. В целом, диссертация Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича представляет собой законченное научное исследование, выполненное на высоком научном уровне, содержит научную новизну и практическую значимость.

Полученные автором результаты рекомендованы для внедрения предприятиям, занимающимся выпуском стирола. Результаты целесообразно использовать в системе профессионального образования для учебных и исследовательских целей образовательным учреждениям высшего образования, осуществляющим подготовку в области химической технологии, а также в научных и проектных организациях, занимающихся разработкой и проектированием химических производств.

Заключение

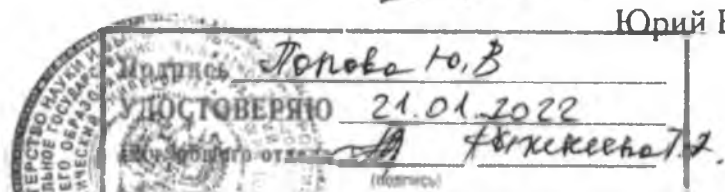
Диссертационная работа Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича является самостоятельной, законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, направленные на создание эффективной технологии получения стирола на основе метилфенилкарбинола и высококипящих ароматических эфиров.

Диссертационная работа полностью соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, в работе решена важная народно-хозяйственная задача повышения технико-экономических показателей крупнейшего производителя стирола-мономера в РФ и улучшения экологической ситуации на его технологической площадке за счет уменьшения количества утилизируемых огневом методом высококипящих ароматических продуктов. Автор работы, Ситмуратов Тулкинбек Сабирбаевич, заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Отзыв и диссертационная работа Ситмуратова Тулкинбека Сабирбаевича рассмотрены, обсуждены и одобрены на заседании кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ВолгГТУ, протокол № 4 от 14 января 2022 г.

Доктор химических наук, профессор
кафедры «Технология органического
и нефтехимического синтеза»
ФГБОУ ВО «Волгоградский
государственный технический
университет»

Попов
Юрий Васильевич



Попов Юрий Васильевич, профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», доктор химических наук по специальности 02.00.03 – Органическая химия, телефон +7 (8442) 24-81-21; Адрес электронной почты: popov@vstu.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» Министерства науки и высшего образования
Юридический адрес: 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28
Почтовый (фактический) адрес: 400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28
Телефон: (8442)23-00-76
Адрес электронной почты: rector@vstu.ru, Адрес сайта: www.vstu.ru