

Доктор технических наук,
профессор

« 28 » 11 2024



ведущей организации

1. Актуальность темы диссертационной работы

Научная работа, выполненная Ягудиным Дамиром Ильшатовичем и представленная в диссертации на соискание учёной степени кандидата технических наук, посвящена разработке подходов к созданию каталитических систем на основе палладия и вольфрама для реакций деструктивного гидрирования ароматических соединений. Работа выполнена на примере реакции восстановления газообразным водородом диметилфенилкарбинола.

Цель работы, сформулированная автором, – разработка эффективной каталитической системы для гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Актуальность исследования обусловлена недостаточной формализованностью каталитических процессов, особенно гетерогенных, на современном этапе развития науки, что затрудняет предсказание активности

и селективности катализаторов, в частности, в сложных стехиометрических схемах с образованием различных продуктов. Кроме того, металлы, используемые как активные компоненты, часто обладают низкой селективностью, полностью восстанавливая все ненасыщенные группы. Поиск новых подходов к созданию катализаторов, позволяющих контролировать протекание отдельных химических реакций, представляет значительный интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

2. Научная новизна

Работа основывается на традиционном подходе к изучению гетерогенных каталитических систем, включающем поиск корреляций между структурой катализаторов с их активностью и селективностью. В работе синтезирован и испытан ряд каталитических систем с различными активными металлами. Условия синтеза катализаторов отличаются от ранее описанных в литературе.

- Разработан новый метод синтеза палладиевого катализатора на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия с использованием адсорбционного осаждения Pd из его ацетата в растворе хлористого метилена. Экспериментально показана высокая гидрирующая активность катализатора по отношению к двойной связи моноолефинов (этилена, гексена-1, альфа-метилстирола) при низкой активности по отношению к ароматическим кольцам алкилбензолов (например, изопропилбензола).
- Синтезирован вольфрамсодержащий катализатор на основе термоактивированного оксида алюминия. Дегидратирующая активность катализатора обусловлена наличием средних и сильных кислотных центров, что подтверждается температурой десорбции NH_3 свыше 200 °C.
- Показана высокая эффективность смешанной бинарной каталитической системы на основе палладия и вольфрама. Такая система обладает высокой дегидратирующей активностью по отношению к гидроксильной группе диметилфенилкарбинола, а также гидрирующей активностью по отношению

к двойной связи альфа-метилстирола, но практически не взаимодействует с ароматическими кольцами изопропилбензола. При этом исключено протекание реакций олигомеризации альфа-метилстирола.

- Установлено, что смешанная бинарная каталитическая система, содержащая палладий и вольфрам, характеризуется высокой дегидратирующей активностью по отношению к гидроксильной группе диметилфенилкарбинола, высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной боковой связи альфа-метилстирола, отсутствием гидрирующей активности по отношению к ароматическому кольцу изопропилбензола, не вызывает протекание реакций олигомеризации альфа-метилстирола.
- Доказано, что побочными продуктами эпексидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии молибденовых катализаторов и изопропанола являются несимметричные простые эфиры: 1-изопропокси-2-пропанол, 2-изопропокси-1-пропанол и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол.

3. Содержание и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка литературы из 237 источников. Общий объём работы составляет 157 страниц, включая 39 таблиц и 57 рисунка.

Введение имеет классическую структуру, отражающую актуальность темы, новизну исследования, теоретическую и практическую значимость, а также содержит цель и задачи работы, положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет из себя аналитический обзор данных литературы. Автором рассмотрены вопросы, связанные со способами получения оксида пропилена, в том числе подробный анализ перспективной для России кумольной технологии. Обобщены различные механизмы реакции гидрогенолиза первичных, вторичных и третичных спиртов. Сделан вывод о том, что реакция является последовательной двухстадийной (внутримолекулярная дегидратация спирта с последующим присоединением

водорода к двойной связи олефина). Рассмотрены возможные направления побочных реакций на стадии гидрогенолиза ДМФК. Обобщена и проанализирована информация, содержащаяся в охранных документах (база Espacenet), раскрывающих способы гидрогенизационной переработки ДМФК в изопропилбензол (каталитическая система, организация реакторного узла, рабочие параметры процесса, качественный и количественный состав реальной ДМФК-фракции). Обоснован выбор носителя катализатора гидрогенолиза ДМФК, с точки зрения его оптимальной структуры и фазового состава, рассмотрены используемые в настоящее время носители катализатора. Проведён патентный поиск по теме диссертации.

Анализ литературы обобщает в себе информацию из 162 источников.

На основании аналитического обзора литературы сделаны выводы и обобщения, которые позволили сформулировать цель и задачи исследования.

Вторая глава посвящена подробному описанию объектов и методов исследования. Глава содержит сведения о используемых реактивах и методах синтеза катализатора (синтез подложки и способ нанесения активного компонента), представлен список и условия проведения физико-химических методов анализа текстурных характеристик катализатора, а также проб гидрогенизата. Подробно описана установка и методика проведения кинетических экспериментов.

Весь комплекс проведённого эксперимента описан достаточно детально, что позволяет при необходимости воспроизвести проделанные эксперименты.

В **третьей главе** рассматриваются и обсуждаются основные результаты работы. Были разработаны и протестировать катализаторы на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия, которые показали высокую устойчивость к гидротермальным условиям и существенную активность в реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола. Проанализировано влияние гидротермальной обработки оксида алюминия на текстурные характеристики носителя, включая удельную поверхность, объём

пор и механическую прочность. Установлено, что обработка при оптимальных параметрах повышает гидротермальную стабильность, снижая деградацию в условиях высокой температуры и давления.

В работе обоснован выбор палладия в качестве активного компонента. Метод синтеза на основе адсорбционного осаждения $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ позволил достичь равномерного распределения активного компонента в гранулах носителя. Результаты каталитических испытаний показали, что такие катализаторы обладают высокой гидрирующей активностью при сохранении селективности реакции.

Исследованы катализаторы на основе оксида вольфрама (WO_3), которые демонстрируют значительную дегидратирующую активность благодаря наличию сильных кислотных центров. Было установлено, что такие системы эффективно снижают температурный порог начала реакции дегидратации ДМФК на $50\text{ }^\circ\text{C}$ по сравнению с некаталитической реакцией.

В работе протестирована смешанная каталитическая система на основе $\text{Pd}/\text{ГТО-OA}$ и WO_3/OA . Эта система продемонстрировала превосходные результаты, обеспечивая практически полную конверсию ДМФК при сохранении высокой селективности по целевому продукту — изопропилбензолу.

Был проведён детальный анализ кинетики процесса. Установлено, что лимитирующей стадией является дегидратация ДМФК. Экспериментальные данные подтвердили значительное снижение энергии активации при использовании разработанных катализаторов.

Было проведено тестирование на реальных образцах. Продемонстрировано применение катализаторов к многокомпонентным смесям, включающим диметилфенилкарбинол, изопропилбензол и другие сопутствующие компоненты, что подтвердило их устойчивость и эффективность в условиях, приближенных к промышленным.

Результаты главы демонстрируют, что предложенные катализаторы и технологии обладают высокой технологической применимостью, а также

могут быть внедрены в существующие процессы отечественной нефтехимии. Значительное внимание уделено оценке побочных реакций, что позволяет минимизировать образование нежелательных продуктов.

Диссертационная работа завершается выводами и списком цитируемой литературы. Выводы адекватны полученным результатам и отражают полноту выполнения поставленных задач.

4. Достоверность полученных данных

Результаты подтверждаются использованием современных методов анализа и согласуются с литературными данными. Детальное описание методик и согласованность выводов с экспериментальными данными исключают сомнения в достоверности результатов.

5. Апробация работы и публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 8 печатных работ, в том числе: 3 статьи в рецензируемых научных журналах, индексируемых в международных базах данных, рекомендованных ВАК РФ; 4 печатных материалов и тезисов докладов на всероссийских и международных профильных конференциях; 1 патент РФ.

6. Вопросы и замечания по работе

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. В работе разделены гравиметрический и термогравиметрический методы анализа, из описания данных методов не совсем понятно в чём именно их отличие?
2. При обработке изотерм низкотемпературной адсорбции/десорбции азота автор применял ряд подходов: метод БЭТ, Гурвича, Баррета-Джойнера-Халенды, t-метод, модель NLDFT. С какой целью использовали такое количество методов обработки данных?

3. В работе получен ряд нанесённых катализаторов, указано что по характеру распределения активного компонента по сформованной грануле катализатор можно отнести к «корочковому». Для проведения эксперимента он измельчался до фракции 1 мм, таким образом, частицы содержали разные количества нанесённого металла. Каким образом это учитывалось при проведении кинетического эксперимента? Почему не делали предварительного измельчения – до нанесения металла?
4. В тексте диссертации на стр. 79 автор пишет «Поскольку при синтезе катализаторов использовался один и тот же носитель, в качестве объекта исследования был выбран катализатор со средним в ряду расчетным содержанием палладия (0,3% масс.)». Не ясно, почему именно катализатор с нанесением 0,3 мас. % был выбран для эксперимента? Например, можно было бы ожидать, что с изменением степени нанесения могли меняться удельная площадь поверхности, размеры ОКР и как следствие активная площадь поверхности катализатора, что должно было оказывать влияние на активность и селективность.
5. На стр. 86 диссертации присутствует неточность: в работе нет данных рентгеноструктурного анализа, есть рентгенофазовый. Кроме того, на рис. 3.22 приведены дифрактограммы исследуемой подложки и нанесённого на неё, в количестве 0,3% мас., палладия. Достаточна ли чувствительность рентгеновской дифрактометрии для того чтобы ожидать расхождение в рисунках 3.22(а) и 3.22(б)? Также не приведена расшифровка пиков.
6. В диссертации на стр. 76 рис. 3.13 представлена зависимость величины удельной поверхности носителя от содержания в нём бёмита. Известно, что величина удельной поверхности аддитивна, представленная зависимость поддается расчету.
7. В тексте диссертации нет расшифровки сокращения: $\text{Pd}(\text{OAc})_2$.
8. На рис. 3.1 (стр. 62 диссертации) представлена удельная поверхность носителя как функция от времени гидротермальной обработки, автор

указывает на излом, тем не менее эту же кривую можно описать параболой или гиперболой, каким образом установлен именно излом?

9. В чём заключалась научная новизна использования гидротермального синтеза для регулирования количества бёмита, а также адсорбционного нанесения ацетата палладия на оксид алюминия или бёмит?

10. В заключении во втором выводе указано, что удалось синтезировать катализатор селективный к гидрированию двойной связи вне ароматического кольца. Сравнивали ли эксплуатационные характеристики полученного в работе катализатора с уже имеющимися аналогами?

Заключение

Сделанные замечания не снижают общего высокого уровня работы. Диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ, в области исследований п.5 – «Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий. Разработка сопряженных химических технологий получения органических веществ».

Диссертация Ягудина Дамира Ильшатовича на тему «Гетерофазный каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола», представленная на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ, является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по разработке эффективной каталитической системы на основе палладия и вольфрама для процесса гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора. По своей актуальности, уровню выполнения, объёму, новизне, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Ягудина Д.И. соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых

степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Соискатель Ягудин Дамир Ильшатович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Результаты диссертационной работы рассмотрены и обсуждены на научном семинаре Лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», протокол заседания № 12 от 20 ноября 2024 года.

28 ноября 2024 года

Отзыв составил:

доктор химических наук, специальность
02.00.04 – физическая химия,
главный научный сотрудник научно-
исследовательской лабораторией синтеза,
исследований и испытания каталитических
и адсорбционных систем для процессов
переработки углеводородного сырья
e-mail: prozorovda@mail.ru
8-905-059-40-24



Прозоров Дмитрий Алексеевич

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7
Контактные телефоны: телефон: +7 (4932) 32-92-41; Факс: +7 (4932) 41-79-95
Адреса электронной почты: rector@isuct.ru

Подпись *Ягудин Д.И.*
Ученый секретарь ИГХТУ



Вход. № 05-8348
«27» 01 2025 г.
подпись *Ягудин Д.И.*