

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Ягудина Дамира Ильшатовича

«Гетерофазный каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Актуальность темы.

Оксид пропилена является важнейшим промежуточным продуктом органического синтеза, однако в абсолютном выражении в России ежегодно производится всего порядка 100 тыс. тонн оксида пропилена, что составляет 1-1,5 % его мирового производства.

В отличие от оксида этилена, который получают прямым окислением этилена кислородом в присутствии катализаторов на основе серебра, подобная технология в отношении оксида пропилена до настоящего времени не реализована. Оксид пропилена получают используя в качестве окислителей хлор (хлоргидринная технология), органические гидропероксиды (третбутила, этилбензола, изопропилбензола), пероксид водорода.

Основное количество отечественного оксида пропилена производит ПАО «Нижнекамскнефтехим» (ПАО «СИБУР Холдинг») в рамках технологии совместного получения оксида пропилена и стирола (PO/SM или так называемый Халкон-процесс), окислитель – гидропероксид этилбензола. Исходя из сроков эксплуатации действующего в России производства (с 1982 года), относительно небольшой его мощности (без возможности кардинального ее увеличения), высока вероятность строительства новых российских заводов по выпуску ОП.

Какие технологии будут реализованы на этих производствах? С одной стороны, опыт многолетней эксплуатации технологии PO/SM на ПАО «Нижнекамскнефтехим» является аргументом в пользу масштабирования этого производства с кратным увеличением мощности по оксиду пропилена. Следует учесть, однако, наличие в данном производстве сопутствующего продукта – стирола, количество которого в разы превышает количество получаемого оксида пропилена. Недостатком данной технологии является также высокая энергоемкость стадии каталитической газофазной дегидратации 1-фенилэтанола до

стирола, связанная с необходимостью разбавления органического сырья водяным паром. Несомненно, особый интерес вызывает технология, в которой в качестве окислителя используется пероксид водорода (НРРО), в рамках которой оксид пропилена является единственным целевым продуктом (исследования в этом направлении в России проводятся, см., например, диссертацию «Разработка технологии получения оксида пропилена» на соискание ученой степени канд. хим. наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ, Овчаров А.А., Москва, 2012 г.; исследования выполнялись в Дзержинском политехническом институте). Субъективным недостатком этой технологии является – сырьевая база производства окислителя.

Диссертация Д.И. Ягудина связана с альтернативной технологией получения оксида пропилена с использованием в качестве окислителя гидропероксида изопропилбензола (РОС). Технология РОС также позволяет получать оксид пропилена в качестве единственного целевого продукта, и кроме того, может быть скооперирована с реализованной в России технологией совместного производства фенола и ацетона, основанной на каталитическом разложении гидропероксида изопропилбензола.

В рамках разработки современной отечественной технологии совместного получения фенола, ацетона и оксида пропилена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ» под руководством профессоров Х.Э. Харлампики и Н.В. Улитина проводятся исследования в направлении повышения эффективности начальных стадий технологии РОС: окисления изопропилбензола до гидропероксида изопропилбензола и возможности проведения реакции эпексидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов.

Однако систематические исследования по катализаторам и условиям проведения финишной стадии технологии РОС – реакции гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола – в России не проводились. В связи с этим диссертационная работа Ягудина Д.И., направленная на разработку эффективной каталитической системы гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора, **является актуальным исследованием, имеющим большое практическое значение.**

Анализ содержания диссертационной работы.

Диссертация изложена на 157 страницах, состоит из введения, трех глав (литературный обзор, экспериментальная часть, полученные результаты и их обсуждение), заключения, списка литературы (237 наименований), включает 57 рисунков и 39 таблиц.

Во введении сформулированы: актуальность и степень проработанности темы; цель и основные задачи исследования; научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы; положения, выносимые на защиту; обоснована достоверность результатов; отмечено личное участие диссертанта на всех этапах работы и в публикации результатов; приведены методология и методы исследования, сведения об апробации работы, публикации по теме диссертационной работы, структура и объем работы, обозначено соответствие темы паспорту специальности.

В первой главе (С. 13-43) диссертант последовательно излагает и обсуждает известные промышленные способы получения оксида пропилена, обсуждает вероятные механизмы реакции гидрогенолиза спиртов; обобщает возможные направления побочных реакций на стадии гидрогенолиза диметилфенилкарбинола. Диссертантом проанализирована и обобщена информация, содержащаяся в охранных документах (база Espacenet, 66 патентов), относящаяся к способам гидрогенизационной переработки диметилфенилкарбинола в изопропилбензол: каталитическая система (каталитически активные компоненты, носители), организация реакторного узла, рабочие параметры процесса, качественный и количественный компонентный состав промышленного сырья (ДМФК-фракции).

Отмечая объективное наличие в реакционном потоке при гидрогенолизе диметилфенилкарбинола конденсированной воды, диссертант подчеркивает, что необходимым требованием к разрабатываемому катализатору является его гидротермальная устойчивость и обсуждает известные способы повышения гидротермальной устойчивости оксида алюминия (использование модифицирующих добавок, зауглероживание поверхности, высокотемпературная обработка водяным паром, гидротермальная обработка).

Литературный обзор завершается формулировкой цели работы и последовательностью задач для ее достижения.

Вторая глава (С. 44-59) содержит информацию по использованным при выполнении диссертационной работы:

- реагентам, образцам сырья, коммерческим катализаторам;
- физико-химическим методам исследования носителей и катализаторов (пористая структура, морфология, механическая прочность гранул, фазовый состав, элементный состав, поверхностная кислотность, распределение каталитически активного компонента в объеме гранулы, размер частиц дисперсных катализаторов);

- качественному и количественному анализу сырья и продуктов реакций (хромато-масс спектрометрия, газовая хроматография (метод внутренней нормализации с градуировочными коэффициентами));

- методикам синтеза носителей и катализаторов;

- установкам и условиям проведения каталитических экспериментов.

В третьей главе (С. 60-122) излагаются и обсуждаются экспериментальные результаты, полученные диссертантом.

На начальном этапе работы диссертант, отталкиваясь от уже известных экспериментальных результатов по гидротермальной обработке низкотемпературных модификаций оксида алюминия, поставил локальную задачу –получить гидротермально устойчивый носитель с максимально высокой удельной поверхностью. Задачу эту диссертант в итоге решил успешно – используя в качестве исходного материала коммерческий отечественный гранулированный оксид алюминия синтезировал бемитный носитель с удельной поверхностью порядка 50 м²/г. Анализируя результаты своих экспериментов диссертант оказался первым кто отметил наличие количественной закономерности изменения удельной поверхности материала в изотермических условиях ГТО и показал, что варьирование двух параметров ГТО (температура и время) позволяет получать материал с соизмеримыми текстурными характеристиками. Обоснованный диссертантом способ управления удельной поверхностью носителя путем гидротермального модифицирования оксида алюминия защищен патентом РФ (№ 2817112).

На основе впервые полученного бемитного носителя диссертант синтезировал серию палладиевых катализаторов (Pd/ГТО-ОА), справедливо обосновав выбор палладия в качестве каталитически активного компонента с гидрирующей функцией известным коммерческим катализатором селективного гидрирования альфа-метилстирола в изопропилбензол («0,5% Pd/Al 5637 E 1/12"», BASF). Катализаторы характеризуются локализацией палладия в приповерхностном объеме гранул («корочковый» тип распределения), глубина проникновения палладия в объем гранулы пропорциональна его брутто-концентрации в катализаторе.

Прежде чем исследовать протекание целевой реакции жидкофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в присутствии синтезированных палладиевых катализаторов диссертант тестирует их по отношению к нескольким модельным соединениям в газовой фазе. Результаты этих экспериментов показали наличие требуемых высокой гидрирующей активности по отношению к двойной связи моноолефинов (этилен, гексен-1, альфа-метилстирол) и низкой гидрирующей активности по отношению к ароматическому кольцу (изопропилбензол), а также наличие некоторой (скорее незначительной) дегидратирующей активности по отношению к третичному спирту (трет-бутанол).

Судя по всему, на этом этапе работы диссертант понимает, что один палладиевый катализатор не обеспечит высокую скорость гидрогенолиза и для ускорения первой стадии этой последовательной реакции – реакции дегидратации спирта – решает ввести в систему второй катализатор, катализатор дегидратации. Синтезированный по известной методике (в качестве носителя использован коммерческий оксид алюминия без гидротермальной модификации) как и палладиевые катализаторы был исследован с привлечением различных физико-химических методов анализа. Исходя из сравнительного анализа результатов ТПД-аммиака исходного оксида алюминия и катализатора $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ диссертант делает в дальнейшем обоснованный вывод о силе кислотных центров, отвечающих за дегидратирующую активность вольфрамового катализатора.

Следующий этап работы – скрининг индивидуальных катализаторов и смешанных каталитических систем по отношению к целевой реакции жидко-

фазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола на модельной смеси ДМФК + алкилбензол. Результаты этих экспериментов показали, что предложенная диссертантом бинарная каталитическая система «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА» обеспечивает высокую скорость дегидратации ДМФК и гидрирования двойной связи АМСТ, то есть эффективна для проведения реакции гидрогенолиза ДМФК.

Результаты проведенных диссертантом кинетических экспериментов по термической и каталитической дегидратации ДМФК интересны как с позиций фундаментальной науки – впервые получены количественные характеристики некаталитической дегидратации ДМФК (температурный порог начала реакции и активационные параметры), так и с позиций науки прикладной – установлена внутридиффузионная область протекания реакции на гранулированном катализаторе.

Отдельный раздел диссертации связан с исследованием компонентного состава реальной ДМФК-фракции (наработана на стендовой установке на площадях ПАО «Нижнекамскнефтехим» при исследовании закономерностей эпексидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов). Диссертантом впервые установлено наличие в эпексидате продуктов взаимодействия изопропилового спирта с оксидом пропилена и альфа-метилстиролом (несимметричные простые эфиры 1-изопропокси-2-пропанол, 2-изопропокси-1-пропанол, (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол).

На заключительном этапе работы бинарная каталитическая система «WO₃/ОА + Pd/ГТО-ОА» была последовательно протестирована в реакции гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола на модельной смеси и реальной ДМФК-фракции.

Результаты этих экспериментов показали, во-первых, что предложенная диссертантом каталитическая система обеспечивает количественное превращение диметилфенилкарбинола с высокой селективностью по целевому продукту. Во-вторых, применительно к технологической схеме стадии гидрогенолиза ДМФК, позволили обосновать расположение узла выделения несимметричных простых эфиров (1-изопропокси-2-пропанол и 2-изопропокси-1-пропанол).

В заключении (С. 123-124) сформулированы основные результаты и выводы на основе научных и практических результатов работы, а также представлены перспективы дальнейших исследований.

Научная новизна работы заключается в:

- установлении каталитических свойств впервые синтезированного на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия палладиевого катализатора;

- выявлении кислотных центров (охарактеризованных методом ТПД-NH₃) отвечающих за дегидратирующую активность по отношению к диметилфенилкарбинолу катализатора (WO₃/OA);

- установлении сравнительных количественных характеристик реакций некаталитической (термической) и каталитической (WO₃/OA) дегидратации диметилфенилкарбинола в жидкой фазе.

Теоретическая и практическая значимость исследования включает:

- обоснование гидротермальной модификации оксида алюминия как инструмента управления удельной поверхностью пористых материалов;

- количественную оценку величины теплоты адсорбции активированного комплекса ДМФК-S на поверхности катализатора WO₃/OA;

- разработку низкотемпературного способа регулирования удельной поверхности носителя катализаторов путем варьирования температуры и времени гидротермальной обработки российского коммерческого гранулированного оксида алюминия;

- синтезе новых палладиевых катализаторов на бемитном носителе;

- выявлении направлений образования побочных продуктов при эпосидировании пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов и изопропанола.

По актуальности, научным и практическим результатам диссертации, а также положениям, выносимым на защиту, принципиальные замечания у оппонента отсутствуют.

Ряд вопросов и замечаний не принципиального характера:

1. Почему синтезированные «Pd/ГТО-OA» катализаторы характеризуются высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной связи монооле-

- финов различной структуры и низкой гидрирующей активностью по отношению к ароматическому кольцу?
2. Как будут влиять заместители в молекулах непредельных и ароматических соединений в составе диметилфенилкарбинольной фракции на процесс гидрогенолиза?
 3. Сколько рабочих циклов сохраняется каталитическая активность экспериментальных катализаторов? Возможна ли регенерация катализаторов?
 4. Какие структурные изменения происходят при гидротермальной обработке оксида алюминия, меняющие состояние его поверхности?
 5. Причина появления излома на зависимости, представленной на рисунке 3.1 стр. 62?
 6. Почему не была синтезирована и изучена каталитическая система «WO₃/ГТО-ОА» (наряду с «WO₃/ОА»)?
 7. Каким образом экспериментально определяли константу скорости для нахождения энергии активации (рисунок 3.37 стр. 109)? Каким образом доказывали псевдонулевой порядок реакции?

Достоверность полученных в работе результатов и сделанных на их основе выводов не вызывает сомнений.

По результатам диссертационной работы опубликовано 8 печатных работ: 3 статьи в рекомендованных ВАК РФ рецензируемых научных отечественных журналах (категории К1 и К2), 4 материала докладов на конференциях различного уровня, получен 1 патент РФ.

Публикации по теме диссертации и автореферат диссертации полностью отражают основное содержание работы.

Тема, содержание работы и результаты исследования соответствуют паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ в п. 2. «Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности» и п. 5. в части «Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их ос-

нове. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий...».

Таким образом, диссертация Ягудина Дамира Ильшатовича на тему «Гетерофазный каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по разработке эффективной каталитической системы гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора и отвечает 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.

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

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой «Физическая и органическая химия»
Федерального государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»,
доктор технических наук (05.17.07 - Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ), профессор

Бадикова Альбина Дарисовна

 20.01.2025.

450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
Тел.: +7(347)2420855; e-mail: fohtf@mail.ru

Подпись сотрудника А.Д. Бадиковой заверяю
Начальник Отдела по работе с персоналом



Ладаян Ольга Анатольевна

20.01.25.