

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

Ягудина Дамира Ильшатовича

на тему:

«Гетерофазный каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола»

по специальности

2.6.10. Технология органических веществ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Актуальность темы диссертационного исследования

В настоящее время производство оксида пропилена осуществляют по хлоргидринной технологии и по технологиям эпоксидирования пропилена органическими гидропероксидами или пероксидом водорода.

Первые промышленные технологии эпоксидирования пропилена, в которых окислителем выступает гидропероксид, были предложены компанией Halcon International (в настоящее время Lyondell Basell Industries) в 70-х годах прошлого века. Они реализованы в промышленности в двух вариантах: изобутеновом (PO/TBA) и стирольном (PO/SM).

Развитием процесса Халкон является технология РОС («Propylene oxide by cumene»), разработанная японской компанией Sumitomo Chemicals в нулевых годах 21 века. Основные отличия этой технологии от процесса Халкон – использование не гомогенного молибденового, а гетерогенного титаносиликалитного катализатора (в неподвижном слое) и более стабильного гидропероксида изопропилбензола, что, в целом, позволило значительно повысить селективность реакции эпоксидирования. Процесс РОС не подразумевает совместного получения с оксидом пропилена олефина (альфа-метилстирола), весь образующийся в качестве второго продукта реакции эпоксидирования спирт (диметилфенилкарбинол) перерабатывается в изопропилбензол, который возвращается на стадию получения гидропероксида прямым окислением кислородом воздуха.

Исходя из последовательного механизма реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола (дегидратация спирта до олефина и последующее присоединение водорода к олефину), переработка диметилфенилкарбинола в изопропилбензол может быть осуществлена как с проведением первой и второй реакции в отдельных реакторах, так и с объединением обеих реакций в одном реакторе. Первый вариант подразумевает использование двух отдельных катализаторов: один с дегидратирующей, другой с гидрирующей активностью. Вторым вариантом может быть реализован как с использованием двух отдельных катализаторов, так и с применением одного бифункционального катализатора.

Катализатор (каталитически активный компонент), отвечающий за протекание реакции дегидратации, должен обладать «оптимальными» кислотными характеристиками, обеспечивающими с одной стороны высокую активность по целевому направлению реакции, с другой – низкую скорость побочных реакций олигомеризации альфа-метилстирола. Катализатор (каталитически активный компонент), отвечающий за протекание реакции гидрирования, должен обеспечить высокую скорость гидрирования двойной связи, но быть максимально инертным по отношению к гидрированию ароматического кольца.

Наличие в реакционной системе, образующейся при дегидратации спирта воды, диктует еще одно важное требование к катализаторам – их гидротермальную устойчивость. Наиболее часто в качестве носителей катализаторов гидрогенолиза диметилфенилкарбинола предлагаются низкотемпературные модификации оксида алюминия. Недостаток этих материалов – взаимодействие при повышенных температурах и давлениях с водой с образованием новой кристаллографической фазы гидроксида алюминия бемитной морфологии. Трансформация сопровождается изменением пористой структуры и кислотно-основных свойств поверхности катализаторов, что негативно влияет на их эксплуатационные характеристики.

В связи с этим, **актуальность диссертационной работы Ягудина Дамира Ильшатовича**, посвящённой разработке новых катализаторов, сочетающих высокую селективность в отношении целевых реакций дегидратации диметилфенилкарбинола и гидрирования боковой связи альфа-метилстирола и высокую гидротермальную устойчивость, **сомнений не вызывает.**

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций и их достоверность подтверждается использованным диссертантом широким набором современных инструментальных физических и физико-химических методов анализа. Полученные результаты интерпретированы грамотно и квалифицированно.

Положения, выносимые на защиту, логичны и подтверждаются проведенными исследованиями. Выводы и практические рекомендации соответствуют поставленным задачам и полученным результатам, обоснованы и логично вытекают из основного содержания диссертации.

Материалы диссертации прошли широкую апробацию. Основное содержание диссертации изложено в 7 научных публикациях, в том числе в 3 статьях в журналах из перечня, рекомендованного ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня (4 тезисов докладов в сборниках ма-

териалов конференций). Новый способ регулирования поверхности носителя катализаторов путем варьирования параметров гидротермальной обработки оксида алюминия защищен патентом РФ.

Таким образом, обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных диссертантом, не вызывают сомнений.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Представленные на защиту диссертационной работы Ягудина Д.И. результаты, выводы и рекомендации являются достоверными, новыми и представляют значительный научный и практический интерес.

Основные научные достижения диссертанта заключаются в следующем:

1. Впервые с использованием гидротермально модифицированного оксида алюминия синтезирован палладиевый катализатор (в качестве прекурсора использован ацетат палладия), характеризующийся высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной связи моноолефинов (этилен, гексен-1, альфаметилстирол) и низкой гидрирующей активностью по отношению к ароматическому кольцу алкилбензола (изопропилбензол) в широком диапазоне температур.

2. Показано, что дегидратирующая активность по отношению к диметилфенилкарбинолу катализатора оксид вольфрама (VI), нанесенный на оксид алюминия (WO_3/OA), обусловлена средними и сильными поверхностными кислотными центрами (температура десорбции NH_3 свыше 200°C).

3. Впервые установлены значения температурного порога начала реакции и наблюдаемых энергий активации некаталитической (термической) и каталитической (катализатор WO_3/OA) реакции дегидратации диметилфенилкарбинола.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Результаты, полученные Ягудиным Д.И., имеют большое научное и практическое значение.

Диссертантом:

1. Обоснована возможность управления удельной поверхностью оксида алюминия с использованием метода гидротермальной модификации пористых материалов.

2. Разработан низкотемпературный способ тонкого регулирования удельной поверхности носителя катализаторов путем варьирования температуры и времени гидротермальной обработки российского коммерческого гранулированного оксида алюминия.

3. Разработан высокоселективный нанесённый на гидротермально модифицированный оксид алюминия палладиевый катализатор гидрирования альфа-

метилстирола. Охарактеризовано распределение палладия по объему гранулированного в форме колец носителя с удельной поверхностью $51 \text{ м}^2/\text{г}$ при нанесении палладия путем адсорбционного осаждения ацетата палладия из раствора хлористого метилена (от ~ 150 до ~ 300 мкм при варьировании общей концентрации палладия от 0,2 до 0,4 % масс).

4. Показана эффективность WO_3/OA в качестве высокоактивного и селективного катализатора дегидратации диметилфенилкарбинола. Произведена количественная оценка величины теплоты адсорбции активированного комплекса диметилфенилкарбинола с каталитическим центром на поверхности WO_3/OA (100 ± 33 кДж/моль).

5. Установлено, что смешанная бинарная каталитическая система « $\text{WO}_3/\text{OA} + \text{Pd}/\text{ГТО-OA}$ » обеспечивает близкий к количественному выход целевого продукта (изопропилбензола) при жидкофазном гидрогенолизе диметилфенилкарбинола.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть использованы в научных и учебных учреждениях, проводящих исследования в области гетерогенного катализа: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (г. Москва), Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина (г. Москва), а также на промышленных предприятиях, использующих технологии, включающие стадии гетерогенно-каталитической дегидратации и гетерогенно-каталитического гидрирования (ПАО «Нижекамскнефтехим», ПАО «Казаньоргсинтез», ПАО «Газпромнефть» и др.).

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Диссертационная работа Ягудина Д.И. по оформлению, изложению материала, объему и построению в полной мере соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к структуре кандидатских диссертаций.

Объем и структура: диссертация изложена на 157 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков и 39 таблиц, библиографию (237 наименований).

Во введении обоснована актуальность темы, приведены цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Охарактеризованы выносимые на защиту основные положения диссертационной работы и личный вклад автора. Приведена информация по объему и структуре диссертации.

В первой главе выполнен анализ литературных и патентных данных по известным промышленным способам 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 компонентный состав реальной ДМФК-фракции). Обоснован выбор носителя катализатора гидрогенолиза ДМФК. Сформулированы задачи диссертационной работы.

Вторая глава содержит информацию об использованных при выполнении диссертационной работы реагентах, образцах сырья, коммерческих катализаторах; физико-химических методах исследования носителей, катализаторов, сырья и продуктов реакций. Изложены методики синтеза носителей и катализаторов; описаны установки и условия проведения каталитических экспериментов.

В третьей главе приведены результаты экспериментов, доказывающие возможность управляемого регулирования удельной поверхности носителей катализаторов путем гидротермального модифицирования оксида алюминия; обоснование выбора каталитически активных компонентов; обоснование условий синтеза носителя и катализаторов для гетерофазного гидрогенолиза ДМФК, обсуждение физико-химических характеристик синтезированных и коммерческих носителей и катализаторов; обсуждение компонентного состава ДМФК-фракции; результаты каталитических экспериментов.

Закключение содержит обобщение результатов проведенных исследований, основные научные результаты работы и их практическую ценность.

По своему содержанию автореферат и публикации автора полностью соответствуют содержанию диссертационной работы.

Достоинства и недостатки в содержании, оформлении диссертации и научной работе соискателя

По материалу, изложенному в диссертации Ягудина Д.И., у оппонента имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В разделе 1.4.2 Литературного обзора в таблице 1.6 обобщены результаты анализа охранных документов по катализаторам гидрогенолиза диметилфенилкарбинола, причем в качестве активного компонента с гидрирующей функцией оговаривается возможность использования Pd, Cu, Ni. Далее диссертант обосновывает преимущества палладия, сравнивая его только с медью. Почему диссертант не обсуждает и не использует в качестве активного компонента катализатора гидрирования альфа-метилстирола никель?

2. В разделе 3.1.1 сформулированы требования к исходному материалу для синтеза носителя катализатора гидрогенолиза диметилфенилкарбинола: механическая прочность гранул, удельная поверхность и доступность сырья. Характеризуя синтезированные в его работе носители, диссертант оперирует помимо удельной поверхности параметрами пористой структуры (общий объём пор по азоту, средний диаметр пор, распределение объёма и поверхности пор по размерам). Имеются ли стандарты, нормирующие количественные показатели перечисленных характеристик для носителя катализатора гидрогенолиза диметилфенилкарбинола?

3. В таблице 3.5 раздела 3.1.3 приведены сравнительные результаты механической прочности и удельной поверхности алюмооксидного катализатора АОК-63-22К газофазной дегидратации 1-фенилэтанола после 1 года эксплуатации в промышленном реакторе на ПАО «Нижекамскнефтехим» и образцов АОК-63-22К, подвергнутых кратковременной гидротермальной обработке в лабораторных условиях (180-360 минут). Отработанный катализатор имеет более высокую удельную поверхность, но более низкую механическую прочность гранул. Чем это обусловлено?

4. В разделе 3.3 представлены исследования вольфрамсодержащего катализатора. Использованный метод синтеза соответствует расчетной концентрации WO_3 0,9 % мас. Чем обоснован выбор именно этой концентрации оксида вольфрама, и является ли она «оптимальной»?

5. В разделе 3.5.2 обсуждаются результаты скрининга различных катализаторов, в том числе WO_3/OA на модельной системе «ДМФК-толуол». По мнению оппонента следовало провести эксперимент с «чистым» оксидом алюминия, что позволило бы корректнее оценить влияние концентрации и силы средних и сильных кислотных центров на реакцию дегидратации диметилфенилкарбинола в альфа-метилстирол.

6. В разделе 3.5.2 отмечается, что для вырождения внутридиффузионного торможения гранулированные образцы перед экспериментом измельчались. Проводилась ли предварительные расчёты и/или экспериментальные работы по оценке отсутствия внутридиффузионных ограничений?

7. Корректно ли говорить об отсутствии диффузионных ограничений в скрининговых экспериментах и объяснять отсутствие тримеров альфа-метилстирола в присутствии $Cu/Fe-PilAlSi$ тем, что мезопоры $d=2-5$ нм в его поровом объёме препятствуют диффузии молекул димеров в этих порах.

8. Для оценке олигомеризующей активности катализаторов помимо наличия димеров альфа-метилстирола в объёме жидкой фазы целесообразно было оценить наличие олигомерных соединений на поверхности катализаторов.

Необходимо подчеркнуть, что **приведенные вопросы и замечания не носят принципиального характера**, не снижают ценности общих выводов и положений, которые выносятся на защиту, и не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертация Ягудина Дамира Ильшатовича является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научно-прикладной задачи по разработке эффективных катализаторов для проведения процесса гидрогенолиза диметилфенилкарбинола, имеющей значение для развития технологий основного органического и нефтехимического синтеза, и полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

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

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Химического института им. А.М. Бутлерова, кандидат химических наук (по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ)

Ильясов Ильдар Равилевич

Ильдар

«28» декабря 2024 г.

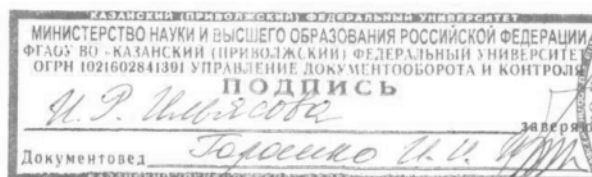
Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова

Тел.: +7(843) 2-315-346

Адрес электронной почты: ilildar@yandex.ru

Подпись Ильясова Ильдара Равилевича заверяю:



Вход. № 05-8347
«27» 01 2025 г.
подпись *Ильдар*