

"УТВЕРЖДАЮ"

Ректор ТвГТУ, профессор

" 27 "

А.В. Твардовский
2018 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации – ФГБОУ ВО "Тверской государственный технический университет" – на диссертационную работу Белоусова Артема Сергеевича "Разработка высокоэффективной технологии получения акролеина из растительного сырья", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертационная работа Белоусова А.С. посвящена разработке новой технологии получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина на гетерогенном катализаторе. В процессе выполнения диссертационной работы были поставлены задачи сравнительной оценки эффективности различных каталитических систем в процессе парофазной дегидратации глицерина, на основании полученных закономерностей разработки нового катализатора, установления влияния различных технологических параметров на скорости и селективность реакций образования целевых и побочных продуктов, изучения кинетики протекающих реакций, разработки принципиальной технологической схемы процесса получения акролеина из растительного сырья.

Акролеин является востребованным продуктом основного органического синтеза. Он используется в производстве акриловой кислоты, метионина, 1,3-пропандиола, пиридина, глутаральдегида, β -пиколина, акрилонитрила, лекарственных препаратов, гербицидов, ароматизаторов и пластификаторов.

В настоящее время основным промышленным способом получения акролеина является парциальное парофазное окисление пропилена. Однако одним из наиболее перспективных способов получения акролеина в настоящее время является дегидратация глицерина, избыток которого в последние годы сформировался на мировом рынке в связи с резким ростом объемов производства биодизельного топлива, что делает рассматриваемую диссертационную работу весьма актуальной.

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав и списка литературы.

В первой главе соискатель подробно и критически проанализировал научно-техническую и патентную литературу по способам получения акролеина, катализаторам, используемым в этих процессах, выделил преимущества и недостатки существующих технологий, продемонстрировал, что наиболее перспективным способом получения акролеина в настоящее время является парофазная дегидратация глицерина, обосновал цель и задачи собственного исследования.

Вторая глава диссертации обобщает результаты исследования активности и стабильности цеолитов, «суперкислот» и ряда промышленных катализаторов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин. В данном разделе было показано, что катализаторы на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ являются наиболее эффективными в процессе парофазной дегидратации глицерина.

Разработке нового эффективного катализатора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ посвящена третья глава работы. В этой же главе экспериментально показано, что катализаторы на основе борсодержащего гамма-оксида алюминия, характеризующиеся умеренной кислотностью, являются наиболее предпочтительными для процесса парофазной дегидратации глицерина. На основании проведенных экспериментов соискателем были определены рекомендуемые условия приготовления катализатора парофазной дегидратации глицерина.

Логическим продолжением работы являются исследования влияния температуры и концентрации глицерина в питающем потоке на основные показатели процесса дегидратации на разработанном катализаторе, описанные в главе 4. Соискатель исследовал кинетику протекающих в процессе дегидратации глицерина реакций, определил вид кинетических уравнений и их параметры. Основываясь на результатах проведенных исследований, с использованием кинетической модели были определены оптимальные условия проведения процесса получения акролеина.

Сравнение технико-экономических показателей разработанной технологии получения акролеина и классической технологии на основе пропилена, а также описание принципиальной технологической схемы процесса парофазной дегидратации глицерина и принципы ее разработки изложены в пятой главе диссертации.

Методики проведения экспериментов и анализов описаны в главе 6.

Использование в работе методик исследований процесса парофазной дегидратации глицерина, протекающего на гетерогенном катализаторе, современных физико-химических методов анализа продуктов реакции и катализаторов, а также грамотное использование современных прикладных компьютерных программ для обработки полученных результатов позволяют сделать заключение, что научные результаты, полученные в диссертационной работе, являются достоверными, а выводы и рекомендации, сделанные на их основе, – обоснованными.

Автореферат адекватно отражает содержание диссертационной работы.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

- разработан новый высокоэффективный катализатор процесса парофазной дегидратации глицерина;
- изучены основные закономерности процесса парофазной дегидратации глицерина на разработанном катализаторе и определены оптимальные условия синтеза акролеина;

- изучены кинетические закономерности парофазной дегидратации глицерина в акролеин в присутствии разработанного катализатора и получена кинетическая модель, адекватно описывающая экспериментальные данные.

Практическая значимость:

- разработан новый катализатор процесса парофазной дегидратации глицерина, обеспечивающий высокий выход акролеина;

- на основании полученных данных по кинетике и закономерностям реакций парофазной дегидратации глицерина в акролеин, данных по равновесию жидкость-пар и жидкость-жидкость разработана новая технология получения акролеина;

- предложена принципиальная технологическая схема получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина;

- показано, что при использовании предложенной технологии происходит снижение энергосырьевых затрат на 7 %.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Разработанный гетерогенный катализатор может быть использован на предприятиях, специализирующихся на их производстве для нефтехимической и химической промышленности, в том числе на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза, Салаватском заводе катализаторов и др.

Процесс получения акролеина каталитической парофазной дегидратацией глицерина представляет непосредственный интерес для АО «Сибур-Нефтехим» и ОАО "Тосол-Синтез" (г. Дзержинск), ОАО «Акрилат» (г. Дзержинск).

По работе можно сделать следующие замечания.

1. При ознакомлении с текстом диссертации не совсем понятна формулировка названия «Разработка высокоэффективной технологии получения акролеина из растительного сырья». Как таковое «растительное

сырье» не рассматривается. Собственно сырьем для синтеза является глицерин, который можно использовать безотносительно к его источнику.

2. Термин «биоглицерин», используемый в тексте, с позиций чистой химии не обоснован, поскольку источник получения химически чистого вещества не влияет на его структуру и свойства. К тому же в представленной работе как таковой источник глицерина не важен.

3. В пункте 2.1 «Парофазная дегидратация глицерина в присутствии цеолитов и «суперкислот»» выводы о селективности и дезактивации цеолитных катализаторов делаются на экспериментах с произвольно выбранной (не обоснованной в тексте) температурой реакции 375 °С. Возможно ли, что при более низкой температуре осмоление будет меньшим? Чем продиктована выбранная температура?

4. В том же пункте утверждается «...В результате отложения продуктов осмоления происходит дезактивация кислотных центров и блокирование поверхности катализатора...». Очевидно, такое утверждение должно быть доказано анализом поверхности катализаторов, а также определением концентрации кислотных центров не только до, но и после реакции. В связи с чем, утверждение «Как видно из полученных результатов, высокая кислотность каталитической системы приводит к ее быстрой дезактивации за счет образования большого количества продуктов осмоления на поверхности катализатора» нельзя считать строго доказанным.

5. Страница 56 «Проведенные исследования показали, что условия приготовления оксида алюминия (рН среды на стадии осаждения, введение ПАВ, температура прокаливания и природа кислоты-пептизатора) оказывают существенное влияние на структурно-фазовые особенности исследуемых систем». До сих пор в тексте не приведено реального исследования структурных свойств или изменения структуры катализаторов в ходе реакции. Ни результатов исследования удельной поверхности (за исключением исходных образцов), ни пористости, ни морфологии, ни рекристаллизации или изменений состава объема или поверхности. Не говоря

уже о результатах по определению концентраций кислотных центров и их силы.

6. В таблице 5.3 «Результаты сравнения технико-экономических показателей» не учтено, что в ходе синтеза предложенным методом из закалочной колонны в качестве кубового продукта выходит глицерин, направляемый на установку очистки, не приведенную на схеме. В связи с чем, возникает вопрос: были ли учтены затраты на очистку этого потока и последующий рецикл или утилизацию?

7. При сравнении технико-экономических показателей двух схем получения из текста работы не ясно одинакова ли чистота продукта?

8. Целью диссертационного исследования заявлена «разработка новой высокоэффективной технологии получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина на гетерогенном катализаторе БАО-1». Из формулировки цели следует, что разрабатывается новая технология на известном катализаторе, хотя из текста работы понятно, что это не так.

Приведенные вопросы и замечания носят дискуссионный характер и не снижают общей высокой оценки выполненной диссертационной работы.

В целом нужно отметить, что по своей новизне, актуальности, научной и практической ценности диссертационная работа является законченным исследованием высокого качества и соответствует требованиям п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и паспорту специальности 05.17.04 - Технология органических веществ.

Диссертант Белоусов Артем Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ.

Диссертация заслушана и обсуждена на заседании кафедры биотехнологии и химии ФГБОУ ВО «ТвГТУ» (протокол № 4 от 24 декабря 2015 года).

Отзыв составлен заведующей кафедрой биотехнологии и химии, д.х.н.,
профессором Сульман Э.М.



Почтовый адрес: 170026, г. Тверь, наб. А. Никитина, 22
Телефон: 8(4822)789317
Адрес электронной почты: sulman@online.tver.ru
Наименование организации: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Тверской государственный
технический университет"
(ФГБОУ ВО "ТвГТУ")

Подпись Сульман Э.М. заверяю:

Ученый секретарь ФГБОУ ВО "ТвГТУ",
д.т.н., профессор

А.Н. Болотов

" 27 " 01 2015 г.

