

Утверждаю
Директор ЗАО «Наука и инновации» -
Управляющей организации ОАО
«НИФХИ им. Л.Я. Карпова»



В.П. Куляпин

10 декабря 2014 года

ОТЗЫВ

ведущей организации - ОАО "Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова" - на диссертационную работу Орехова Сергея Валерьевича "Разработка научных основ совместного производства катехола и гидрохинона", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Диссертационная работа Орехова С.В. посвящена разработке новой технологии получения гидрохинона и катехола жидкофазным окислением фенола пероксидом водорода на гетерогенном титансодержащем катализаторе. В процессе выполнения диссертационной работы были поставлены задачи разработки нового катализатора и технологии его производства, 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 катехола и гидрохинона.

Катехол и гидрохинон являются востребованными продуктами органического синтеза. Гидрохинон (1,4-дигидроксибензол) и его производные используются в фотографической (рентгеновской) технике, резиновой промышленности, в качестве ингибиторов полимеризации, промежуточных продуктов при получении ряда ценных продуктов. Катехол (1,2-дигидроксибензол) является исходным сырьем при производстве гваякола, вератрола, ванилина и его производных, он широко применяется при получении химфармпрепаратов и инсектицидов.

Отсутствие в России производств катехола и гидрохинона, потребность промышленности в них, недостаточный объем научно-технической информации по промышленным технологиям получения этих продуктов делают рассматриваемую диссертационную работы весьма актуальной.

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

В первой главе соискатель подробно и критически проанализировал научно-техническую и патентную литературу по методам получения катехола и гидрохинона, катализаторам, используемым в этих процессах, а также информацию о способах

выделения и очистки катехола и гидрохинона, выделил преимущества и недостатки существующих технологий, обосновал цель и задачи собственного исследования.

Вторая глава диссертации посвящена исследованию влияния различных технологических параметров (температуры, соотношения реагентов, влияние природы растворителя и др.) на процесс окисления фенола на порошковом катализаторе - силикалите титана. В результате проведенных исследований выбраны и обоснованы интервал температур, соотношение реагентов и растворитель, используемый в процессе.

Разработке способа "капсулирования" силикалита титана в полимерной матрице и разработке принципиальной технологической схемы этого процесса посвящена третья глава работы. В этой же главе экспериментально показано, что катализаторы на основе полипропиленовой матрицы являются предпочтительными для процесса окисления фенола пероксидом водорода.

Логическим продолжением работы являются исследования влияния температуры, концентраций реагентов, времени контакта на выбранном капсулированном катализаторе, описанные в главе 4. Соискатель исследовал кинетику протекающих в процессе окисления реакций, определил вид кинетических уравнений и некоторые их параметры. Основываясь на результатах проведенных исследований, с использованием кинетической модели были определены оптимальные условия проведения процесса получения катехола и гидрохинона.

Результаты определения условий разделения и очистки продуктов реакции представлены в пятой главе диссертации.

Описание принципиальной технологической схемы процесса синтеза катехола и гидрохинона каталитическим окислением фенола водными растворами пероксида водорода, принципы ее разработки изложены в шестой главе диссертации.

Методики проведения экспериментов и анализов описаны в главе 7.

Использование в работе апробированных методик исследований жидкофазных процессов, протекающих на гетерогенных катализаторах, 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

- разработана новая каталитическая система для процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода;
- разработан способ формования порошкообразного силикалита титана в укрупненные гранулы;
- изучены основные закономерности процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана;
- изучена кинетика реакций, участвующих в процессе окисления фенола пероксидом водорода, и определены оптимальные условия синтеза катехола и гидрохинона.

Практическая значимость:

- разработан новый способ и принципиальная технологическая схема процесса формования порошкообразного силикалита титана в гранулы необходимой формы и размера;
- получены данные по равновесию жидкость-жидкость, жидкость-пар и жидкость - твердое в исследуемых системах исходных веществ и продуктов реакции;
- разработана принципиальная технологическая схема процесса получения катехола и гидрохинона жидкофазным окислением фенола пероксидом водорода на гетерогенном катализаторе – формованном силикалите титана.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Разработанная технология получения гранулированных (капсулированных) катализаторов может быть использована на предприятиях, специализирующихся на производстве катализаторов для нефтехимической и химической промышленности, в том числе на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза, Салаватском заводе катализаторов и др.

Процесс получения катехола и гидрохинона каталитическим окислением фенола представляет непосредственный интерес для ФГУП «НИИ Полимеров» и ОАО "Авиабор" (г. Дзержинск).

Выявленные закономерности протекания основных и побочных реакций, имеющих место при окислении фенола пероксидом водорода, а также информация о кинетике этих реакций могут быть использованы в курсах лекций по технологии основного органического синтеза в химико-технологических ВУЗах страны.

По работе можно сделать следующие замечания.

1. Соискатель указывает, что практически во всех экспериментах наблюдается образование тех или иных количеств смолистых соединений. Как следует из

литературного обзора и практики использования гетерогенных катализаторов, наличие в реакционной массе смолистых соединений может приводить к их дезактивации. Однако, в работе отсутствует информация о дезактивации катализаторов, времени их стабильной работы и методах регенерации.

2. В третьей главе диссертации соискатель сделал выбор оптимального катализатора процесса окисления фенола на полипропиленовой матрице, но дальнейшие исследования продолжает проводить как на оптимальном, так и на отвергнутом (на полистирольной матрице) катализаторах. Не ясно, с какой целью нужно было проводить исследования на катализаторе, который не рекомендуется использовать в разрабатываемом процессе.

3. В работе получены различные виды кинетических уравнений, описывающие одни и те же реакции на одном катализаторе - силикалите титана, приготовленном на различных полимерных матрица. При этом в работе утверждается, что катализатором является именно силикалит титана, а полимерная матрица - это способ получения гранул. Соискателю следовало бы объяснить наблюдаемые зависимости и связать результаты экспериментов, представленные в третьей главе с кинетическими данными.

Сделанные замечания носят характер пожеланий 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 "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.

Отзыв заслушан и одобрен на заседании секции ученого совета при научно-техническом центре промышленных технологий ОАО "НИФХИ им. Л.Я. Карпова" 4 декабря 2014 года, протокол № 3.

Председатель секции ученого совета,
руководитель научно-технического
центра промышленных технологий,
к.х.н.



Л.Н. Занавескин