

## ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию 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 Сергея Валерьевича посвящена разработке новой технологии получения катехола и гидрохинона жидкофазным окислением фенола водным раствором пероксида водорода.

Гидрохинон и его производные используются в фотографической технике, резиновой промышленности, как ингибиторы полимеризации, промежуточные продукты при получении красителей и пигментов, антиоксидантов в пищевой промышленности, сельскохозяйственных химикатов, модификаторов полимеров, лекарственных препаратов. Катехол в химической промышленности используется в качестве исходного сырья для производства ароматизаторов, фармацевтических препаратов, инсектицидов.

В промышленности катехол и гидрохинон получают тремя основными способами: гидрохинон получают разложением гидропероксида 1,4-диизопропилбензола, окислением анилина диоксидом марганца в присутствии серной кислоты; катехол и гидрохинон совместно получают окислением фенола на различных катализаторах. Однако все перечисленные способы характеризуются рядом недостатков, которые в конечном итоге приводят к высокой себестоимости получаемых продуктов. Необходимо отметить отсутствие производства катехола и гидрохинона на территории Российской Федерации. Поэтому рецензируемая диссертационная работа Орехова С. В., посвященная разработке новой технологии (получения катехола и гидрохинона с улучшенными технико-экономическими показателями по сравнению с известными методами весьма **актуальна**.

**Научная новизна** работы Орехова С. В. состоит в том, что в ней разработана новая каталитическая система для процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода, обладающая высокой активностью и селективностью. Изучены основные закономерности процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на разработанном катализаторе в непрерывных условиях. Определены условия синтеза катехола и гидрохинона. Получена кинетическая модель процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на разработанном катализаторе, адекватно описывающая экспериментальные данные.

**Практическая значимость** работы заключается в разработке нового способа и аппаратного оформления процесса формирования порошкообразного силикалита титана в гранулы необходимой формы и размера. На основании полученных данных по кинетике и закономерностям реакций окисления фенола 30%-ным водным раствором пероксида водорода с использованием воды в качестве растворителя на формованном силикалите титана, данных по равновесию жидкость-жидкость, жидкость-пар и жидкость-твердое в исследуемых системах исходных веществ и продуктов реакции разработана новая технология совместного получения катехола и гидрохинона жидкофазным окислением фенола водным раствором пероксида водорода на гетерогенном катализаторе – формованном силикалите титана.

Предложена принципиальная технологическая схема получения катехола и гидрохинона. На основе проведенных исследований разработаны исходные данные на проектирование опытно-промышленной установки получения катехола и гидрохинона, мощностью 10 тонн в год.

Диссертационная работа Орехова С. В. содержит 120 страниц, 35 рисунков и 18 таблиц. Список литературы насчитывает 159 источников. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и приложений.

Во введение обосновывается актуальность работы, необходимость проведения научных исследований с целью совершенствования существующих технологий.

В литературном обзоре (глава 1), который охватывает 91 источник, включая патенты, авторские свидетельства и статьи за большой период времени, диссертант обстоятельно рассматривает существующие и перспективные способы получения катехола и гидрохинона, отмечая как их достоинства, так и недостатки.

На основании проведенного анализа литературных данных диссертант четко формулирует задачи, которые необходимо решить в ходе исследований.

Во второй главе обобщены результаты исследования физико-химических закономерностей процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода на порошкообразном катализаторе - силикалите титана в периодических условиях. В данной главе приводится схема реакций, протекающих в системе, рассматривается предлагаемый механизм окисления фенола водным раствором пероксида водорода. На основании исследованных закономерностей автор определяет область дальнейшего исследования.

Третья глава диссертации посвящена разработке способа капсулирования порошка силикалита титана и оптимизации его состава. В начале автор приводит краткий обзор существующих способов получения укрупненных частиц катализатора силикалита титана с обоснованием необходимости разработки нового способа формования катализатора. Далее следует описание разработанного способа капсулирования силикалита титана в полимерной матрице, приводятся результаты испытаний полученных образцов. В конце главы приводятся результаты сравнения используемого в промышленности катализатора порошкообразного силикалита титана с разработанным автором катализатором. На основании проведенных испытаний диссертант выбирает два образца катализатора ДП-3-1Б и ДП-3-2Б для дальнейших исследований и делает вывод о возможности их

промышленного использования в реакторах с неподвижным слоем катализатора.

В четвертой главе представлены результаты исследования основных закономерностей и кинетики процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на катализаторах – ДП-3-1Б и ДП-3-2Б в непрерывных условиях. Экспериментальная часть работы представляет собой рационально построенное исследование. При исследовании области протекания гетерогенно-каталитического процесса в интегральном реакторе по известным методикам автор определяет условия, при которых процесс окисления фенола водным раствором пероксида водорода протекает в кинетической области.

Далее обобщены результаты исследования процесса жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных катализаторах – ДП-3-1Б и ДП-3-2Б с целью определения влияния основных технологических параметров на показатели процесса. Характер зависимостей совпадает для обоих образцов катализатора. Проведенные на лабораторной установке непрерывного действия эксперименты показали, что высокая степень превращения пероксида водорода и высокие суммарные выходы целевых продуктов достигаются при проведении процесса окисления при температуре 80 °С и 4-х кратном мольном избытке фенола по отношению к пероксиду водорода.

При выводе математического описания кинетики процесса окисления фенола водным раствором пероксида водорода на капсулированном силикалите титана в непрерывных условиях диссертантом был использован ряд допущений, основанных на предлагаемом механизме. Проведенная диссертантом проверка адекватности полученных кинетических уравнений скорости образования продуктов, скорости расходования исходных веществ показала, что данные уравнения адекватно описывают экспериментальные данные.



Технологические аспекты стадии выделения и очистки катехола и гидрохинона рассмотрены в пятой главе диссертации. Для определения данных по равновесию жидкость-твердое, жидкость-жидкость и жидкость-пар в системах исходных веществ и продуктов реакции диссертантом были использованы литературные данные и база данных системы компьютерного моделирования технологических процессов CHEMCAD 6.2.

В шестой главе диссертации предлагается принципиальная технологическая схема получения катехола и гидрохинона. С использованием системы компьютерного моделирования химико-технологических процессов CHEMCAD 6.2 проведен расчет и оптимизация режимов работы основного технологического оборудования. В этом же разделе диссертации проведено сравнение технико-экономических показателей действующих технологий получения катехола и гидрохинона и разработанной технологии. Показано, что себестоимость катехола и гидрохинона, получаемых по разработанной технологии на 5-50 % ниже, чем по действующим технологиям.

В седьмой главе диссертации дана характеристика исходных веществ, методик проведения и анализа экспериментальных данных.

Сформулированные Ореховым С. В. выводы по диссертационной работе достаточно полно отражают ее результаты.

Текст автореферата полно отражает основные положения диссертации. По результатам проведенных исследований опубликовано 5 работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и получен 1 патент РФ.

В тоже время по диссертации С.В. Орехова имеются следующие замечания:

1. Как видно из материалов диссертации, селективность превращения фенола в бензохинон, гидрохинон и катехол колеблется от 50 до 80-85%. Таким образом, определенное количество фенола (от 20 до 50%) превращается в неизвестные продукты, которые автором не зафиксированы. Как это объяснить? Неужели, столь сложный процесс протекает без

образования побочных продуктов, почему их образование не отражено кинетической моделью и не учтено при выделении целевых продуктов.

2. Не ясно, почему соискатель вместо традиционной характеристики кинетических параметров реакции (скорость как функция времени, температуры, концентрации катализатора и т.д.), использует зависимость селективности превращения фенола от указанных выше факторов.

3. В чем состоит принципиальное различие в реакционной способности катализаторов ДП-3-1Б и ДП-3-2Б?

4. Гетерофазная реакция пероксида водорода с фенолом в присутствии дисперсного катализатора и стационарного связана с адсорбцией реагентов на поверхности катализатора. Какой из известных механизмов Ленгмюра-Хиншельвуда или Ридила-Или Вами принят за основу?

Однако указанные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы. По объему, уровню проведенных исследований и обсуждения полученных результатов, работа Орехова С. В. заслуживает высокой оценки, а её автор достоин присуждения искомой учёной степени.

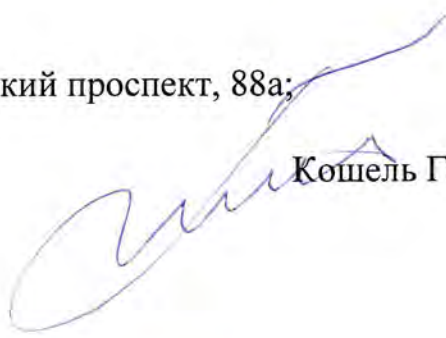
Диссертация Орехова С. В. отвечает паспорту специальности 05.17.04 – технология органических веществ по п. 1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических продуктов из разных сырьевых источников, по п. 2. Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности, по п. 4. Создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе.

Диссертация Орехова Сергея Валерьевича «Разработка научных основ совместного производства катехола и гидрохинона» является завершённой научно-квалифицированной работой, полностью соответствующей требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от

24.09.2013 №842), а её автор заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Доктор химических наук, профессор,  
профессор кафедры «Общая и физическая химия»  
ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный  
технический университет»


150023 г. Ярославль, Московский проспект, 88а;  
koshelgn@yustu.ru;  
тел.: 8-910-977-90-45

  
Кошель Георгий Николаевич

1.12.2014

Подпись профессора Кошеля Г.Н.

Заверяю: проректор по НИР профессор

  
Голиков И.В.

