

О Т З Ы В

официального оппонента Рыбина Александра Геннадьевича
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.

Гидрохинон и его производные широко применяются в фотографии, резиновой промышленности, как ингибиторы полимеризации и промежуточные продукты при получении красителей, пигментов, антиоксидантов, сельскохозяйственных химикатов и лекарственных препаратов.

Катехол используется в качестве исходного сырья в химической промышленности и сопутствующих отраслях: из него производят гваякол, вератрол, ванилин и его производные. Кроме того, на основе катехола разработаны метод получения некоторых катехоламинов с нейротрансмиттерными и гормональными свойствами. В сельском хозяйстве производные катехола находят применение как инсектициды.

Диссертация Орехова С.В. посвящена разработке новой эффективной технологии получения катехола и гидрохинона жидкофазным окислением фенола водным раствором перекиси водорода на капсулированном силикалите титана, позволяющей получать продукты высокого качества с малыми затратами.

Учитывая, что производство катехола и гидрохинона в Российской Федерации отсутствует, а потребность в них удовлетворяется импортом, **актуальность** разработки современного метода их получения не вызывает сомнения.

Научная новизна работы заключается в разработке новой каталитической системы для процесса окисления фенола водным раствором перекиси водорода, обладающей высокой активностью и селективностью, а

также изучении основных физико-химических и кинетических закономерностей процесса жидкофазного окисления фенола перекисью водорода на капсулированном силикалите титана в непрерывных условиях. Новизна работы подтверждена наличием патента (Способ капсулирования силикалита титана в полимерной матрице: пат. 2523547 Рос. Федерация. № 2013122521/04; заявл. 15.05.2013; опубл. 20.07.2014; Бюл.№ 20).

Практическая значимость работы заключается в разработке нового способа процесса формования порошкообразного катализатора в укрупненные частицы с простым аппаратным оформлением и низкими затратами. На основании данных, полученных в ходе исследования, разработана новая технология получения катехола и гидрохинона.

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.

Работа состоит из введения, литературного обзора, раздела посвященного обсуждению полученных результатов и экспериментальной части. Диссертация заканчивается выводами, списком использованной литературы и приложением. Текст изложен на 120 страницах, включает 35 рисунков, 18 таблиц. Список литературы содержит 159 источников.

В диссертации Орехова С. В. дан литературный обзор существующих и перспективных методов получения катехола и гидрохинона. Можно согласиться с автором в том, что наиболее предпочтительным является окисление фенола на гетерогенном катализаторе силикалите титана, поскольку он проявляет высокую каталитическую активность во многих процессах окисления пероксидом водорода органических веществ.

Во второй главе приводится механизм окисления фенола водным раствором пероксида водорода. Рассматриваются основные физико-химические закономерности окисления фенола в периодических условиях на порошковом катализаторе силикалите титана от типа растворителя,

температуры, начального мольного соотношения фенол/пероксид водорода, содержания катализатора в реакционной массе.

3-ая глава посвящена разработке способа капсулирования силикалита титана (TS-1) в полимерной матрице и оптимизации состава каталитической системы. Промышленное использование порошкового силикалита титана затруднено из-за малого размера его частиц и соответственно трудности его выделения и регенерации. Поэтому диссертант после проведения ряда поисков путей формования остановился на капсулировании TS-1 в полимерной матрице методом экструдирования, широко используемого в промышленности полимеров. В качестве полимеров использовались полиэтилен, полипропилен, полистирол, их сополимеры. Для обеспечения соответствующей удельной поверхности подбирались необходимый порообразователь.

Полученные образцы катализатора с целью оптимизации его состава исследовались на механическую прочность и оценивались по результатам каталитических испытаний по окислению фенола пероксидом водорода. В результате проведенных опытов по определению механической прочности были выбраны оптимальные каталитические системы. На образце ДП-3-2Б с полимерной матрицей из полипропилена были достигнуты лучшие соотношения показателей процесса окисления и эксплуатационных свойств. Существенным является то, что при проверке этого катализатора на длительность работы в течение 200 часов характеристики катализатора и показатели процесса не изменились.

Основные показатели физико-химических и кинетических закономерностей жидкофазного окисления фенола водным раствором пероксида водорода на гетерогенных катализаторах ДП-3-1Б и ДП-3-2Б приведены в главе 4.

В ходе исследования было изучено влияние начального мольного отношения фенол/пероксид водорода и температуры реакции на степень превращения исходных веществ, селективность образования продуктов

реакции и их массовое отношение в реакционной массе. В результате проведенных экспериментов были сформулированы оптимальные условия синтеза катехола и гидрохинона: температура 80 °С, начальное мольное отношение фенол/пероксид водорода = 4:1. При этом было показано существенное влияние температуры в изученном интервале (40 °С-80 °С). Автор достаточно подробно описывает на основании полученного эксперимента закономерности окисления фенола.

С использованием «дифференциального реактора» была исследована кинетика процесса окисления фенола раствором пероксида водорода на каталитических системах ДП-3-1Б и ДП-3-2Б. Предварительно было установлено, что внешне- и внутридиффузионные факторы не влияют на процесс, который в выбранных граничных условиях протекает в кинетической области. Был обработан полученный массив экспериментальных данных и получены параметры кинетических уравнений расходования исходных веществ и образования продуктов реакции. Проведенное сравнение расчетных и экспериментальных данных показало удовлетворительную сходимость.

В пятой главе приведены литературные и экспериментальные данные по равновесиям жидкость-твердое, жидкость-жидкость и жидкость-пар, в системе исходных веществ и продуктов реакции. Для всех возможных систем было использовано уравнение NRTL и его параметры находили с помощью системы компьютерного моделирования ChemCad.

В шестой главе представлена принципиальная технологическая схема получения катехола и гидрохинона жидкофазным окислением фенола 30% водным раствором пероксида водорода в среде воды на катализаторе ДП-3 (основа - силикалит титана). Там же приведены литературные данные по расчету себестоимости этих продуктов различными способами и показано преимущество разработанного метода. Указано, что выданы исходные данные для проектирования опытно-промышленной установки производительностью 10 тонн в год.

Глава 7 описывает исходные вещества, методики эксперимента и анализа.

Экспериментальная часть работы выполнена тщательно, и достоверность полученных данных не вызывает сомнений. Работа хорошо оформлена, написана сжато, хорошим языком и легко читается.

Основное содержание работы опубликовано в 2-х статьях, патенте РФ и 2-х тезисах докладов научно-технических конференций.

В качестве замечаний следует отметить следующее:

1. Автор недостаточно четко указал, каким образом учитывалось влияние бензохинона при йодометрическом анализе перекиси водорода в реакционной массе, так как 1,4-бензохинон также можно определять указанным способом.
2. Ничего не сказано, почему в реакционной массе отсутствует орто-бензохинон, который аналогично пара-бензохинону, в условиях реакции, должен образовываться из катехола.
3. Известно, что гидрохинон и 1,4-бензохинон образуют молекулярный комплекс – хингидрон, практически не растворимый в воде. Автор не указал, как учитывалось наличие хингидрона на селективность реакции.

Не смотря на отмеченные недостатки, диссертация Орехова С.В. является законченным исследованием, содержащим впервые полученные данные: по кинетике и закономерностям реакций окисления фенола 30%-ным водным раствором пероксида водорода с использованием воды в качестве растворителя на формованном силикалите титана. Работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных методов исследования, автор диссертации показал себя высококвалифицированным исследователем, хорошо владеющим предметом.

Общее содержание диссертации, уровень выполнения ее частей и достигнутые результаты позволяют считать, что она отвечает требованиям

ВАК к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней №842», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г.

Таким образом, диссертация С.В. Орехова на соискание ученой степени кандидата химических наук является законченной научно-квалификационной работой. Она 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.

Диссертант Орехов Сергей Валерьевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – технология органических веществ.

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Кандидат химических наук,
Директор ООО «Лаборатория
метакриловых мономеров»

А.Г. Рыбин

Почтовый адрес: 606031, г. Дзержинск Нижегородской области, ул. Науки,
2, оф. 417; электронная почта: monomer@monomer.ru;
тел./факс: (8313) 23-09-55.

Подпись Рыбина А.Г. заверяю

Начальник отдела кадров
ООО «Лаборатория метакриловых мономеров»



А.М. Сотник

02.12.2014