

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Федосова Алексея Евгеньевича
"Разработка научных основ высокоэффективных технологий алифатических и
ароматических кислородсодержащих соединений"
представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по
специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

Диссертационное исследование Федосова А.Е. заключается в разработке научных основ и технологий получения, алифатических и ароматических кислородсодержащих органических соединений (метилэтилкетон, высшие жирные спирта, гидрохинон, катехол), которые используются в различных областях промышленности: от нефтепереработки до синтеза лекарственных препаратов. Основной задачей исследования была разработка технологии получения силикалита титана, катализатора жидкофазного окисления, обладающего одновременно высокой активностью и селективностью в реакциях окисления.

В настоящее время, процессы жидкофазного окисления углеводородов и их кислородсодержащих производных занимают одно из ведущих мест в химической технологии. Посредством их получают ценные алифатические и ароматические кислородсодержащие соединения, которые используются в различных областях промышленности. Мировое производство кислородсодержащих соединений оценивается миллионами тонн. Однако, производство кислородсодержащих ароматических соединений неблагоприятно с экологической точки зрения, поэтому, а также по экономическим показателям, сейчас в России отсутствует. Современные требования к уменьшению доли импорта, диктуют настоятельную необходимость создания собственных высокоэффективных производств алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений.

Наибольший интерес в данной области представляют технологии, основанные на использовании экологически чистых окислителей: молекулярного кислорода или пероксида водорода. Особый интерес в качестве возможного катализатора процессов окисления в производстве кислородсодержащих органических соединений, представляет силикалит титана. О перспективности его использования свидетельствует разработка и промышленная реализация в последние годы ряда новых крупнотоннажных процессов органического синтеза (оксида пропилена, гидрохинона, циклогексаноноксима). Синтез диссертантом новой каталитической системы на основе силикалита титана, а также установление оптимальных условий проведения процесса окисления для получения кислородсодержащих органических соединений в присутствии нового катализатора, подтверждает актуальность и теоретическую значимость работы.

Проведенное исследование характеризуется безусловной новизной, поскольку автором впервые проведено глубокое и целенаправленное физико-химическое исследование порошкообразного силикалита титана, получаемого золь-гель методом, и установлены взаимосвязи между параметрами синтеза - химическим

составом, количеством структурообразующего агента, температурой синтеза и последующей термической обработки на каталитические свойства титансодержащего цеолита в процессах окисления водным раствором пероксида водорода. Предложен научно обоснованный механизм жидкофазного окисления углеводородов и фенола пероксидом водорода на силикалите титана.

Автором впервые исследованы процессы окисления n-алканов и фенола на разработанных катализаторах в непрерывных условиях, показано, что тип носителя катализатора оказывает влияние, как на основные показатели процесса, так и на распределение продуктов. Изучена кинетика окисления n-алканов и фенола водными растворами пероксида водорода на разработанных катализаторах. Показано сохранение общих закономерностей и принципиальной применимости обобщений, сделанных для чистых n-алканов к окислению модельных смесей.

Проведенные исследования открывают путь к разработке технологического процесса получения кислородсодержащих алифатических и ароматических соединений и создают экономические предпосылки для внедрения мягкого окисления пероксидом водорода как эффективного и конкурентоспособного способа получения кислородсодержащих органических соединений, что представляет несомненный практический интерес.

Проведены испытания предложенной автором технологии на нескольких предприятиях. Проведенные испытания подтвердили эффективность разработанной технологии.

Доказана эффективность разработанных пластификаторов на основе высших жирных спиртов, полученных жидкофазным окислением углеводородов пероксидом водорода, в производстве оргстекла на предприятии ОАО «Дзержинское Оргстекло». Это также свидетельствует о несомненной практической и научной значимости представленной работы.

Результаты работы внедрены в производство. Акты внедрения приведены в приложениях к диссертации и еще раз подтверждают практическую значимость работы.

Рецензируемая диссертационная работа состоит из восьми глав, изложена на 312 страницах и включает 113 рисунков и 46 таблиц. Список литературы содержит 355 наименований.

Во введении дана постановка проблемы, определена цель, сформулированы задачи исследования, приведена краткая характеристика работы.

В первой главе («Литературный обзор») проведен глубокий анализ литературы по рассматриваемой проблеме. Проведенный обзор достаточно широк (355 источников) и он доказывает необходимость комплексного подхода к разработке технологии каталитического окисления углеводородов. Рассмотрена сырьевая база получения исходных реагентов – объектов данной работы, сделаны выводы о существующих проблемах, сформулированы задачи исследования, позволяющие решить указанные проблемы.

Во второй главе работы («Оптимизация состава и разработка методики формирования силикалита титана для различных процессов жидкофазного окисления») приведены эффективные способы приготовления порошкообразного силикалита титана и разработке на его основе формованных гетерогенных катализаторов, применительно к разрабатываемым процессам. Показано, что наиболее важными факторами, оказывающими значительное влияние на активность и селективность силикалита титана в реакциях жидкофазного окисления пероксидом водорода, являются параметры гидротермальной обработки (интенсивность перемешивания, температура, время обработки), условия постгидротермальной обработки (тип промывочного растворителя, температура прокаливания) и исходное соотношение компонентов. В качестве критерия оптимизации полученного катализатора в работе использовали селективность образования метилэтилкетона, которую оценивали по результатам каталитических испытаний.

Третья глава работы («Исследование процессов получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений в периодических условиях») включает результаты экспериментальных исследований процесса жидкофазного окисления n-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода на порошкообразном силикалите титана с целью определения влияния природы растворителя, строения субстрата, концентрации катализатора, состава реакционной массы, температуры на основные параметры процесса.

В четвертой главе, «Исследование закономерностей процессов получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений в непрерывных условиях», даны результаты экспериментальных исследований кинетических закономерностей процессов жидкофазного окисления n-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных катализаторах. Эта глава вызывает наибольший научный интерес, так как содержит большое количество систематизированных экспериментальных данных. Использование современных методов математического моделирования позволило автору провести разностороннее исследование кинетических данных и вывести уравнения, описывающие кинетические модели процесса.

Пятая, шестая и седьмая главы посвящены технологии производства, включают большое количество технологических схем и материалов технологических регламентов.

Восьмая глава описывает используемые материалы и методики исследований.

В выводах подчеркнута новизна и практическая значимость диссертационного исследования. Основные научные положения работы докладывались на международных и всероссийских съездах, симпозиумах и конференциях. По результатам исследований опубликовано 53 печатных работ, в том числе 17 в изданиях рекомендованных ВАК, получено 7 патентов РФ на изобретение.

По работе имеется ряд вопросов и замечаний.

- 1) На стр.91 диссертации делается вывод о том, что разная каталитическая активность образцов объясняется различной степенью освобождения пор

от органического структурообразующего основания. Проводилась ли экспериментальное определение удельной поверхности образцов?

- 2) В связи с чем автором был выбран метод синтеза катализаторов смешением алкоксидов и не исследовал ли автор возможность использования других прекурсоров для синтеза катализаторов?
- 3) Почему автор использует в качестве критерия оптимизации катализатора - селективность образования МЭК, в то время как было бы более логично использовать выход, так как селективность при малых конверсиях может быть очень высокой и следственно не в полной мере может являться оптимизационным параметром.
- 4) В каком реакторе было исследовано влияние перемешивания на процесс синтеза катализаторов? Вероятно, можно было бы по полученным данным определить зависимость формирования катализаторов от характеристик гидродинамического режима в реакторе (Re , Pe , Fr), однако автор не приводит таких зависимостей.
- 5) Для синтезированных катализаторов была исследована механическая прочность, однако отсутствуют данные по истираемости, что затрудняет оценку возможности долгосрочной работы исследуемых катализаторов.
- 6) Какими кластерами представлены кислотные группы для исследуемых катализаторов?
- 7) В представленной работе приведены физико-химические данные и механические свойства только для исходных образцов катализаторов, однако хотелось бы увидеть изменение вышеуказанных характеристик после проведения реакций синтеза МЭК и окисления.
- 8) Какие опорные параметры были использованы при моделировании равновесия жидкость-жидкость и жидкость-пар в исследуемых системах.

Указанные замечания носят дискуссионный характер, не затрагивают существа работы и основных выводов.

В диссертационном исследовании поставлена и решена важная народно-хозяйственная задача, синтезированы катализаторы на основании силикалита титана и создан научный задел для усовершенствования окислительных процессов получения широкого круга кислородсодержащих продуктов и продуктов их превращения, что позволит в дальнейшем интенсифицировать технологии ПАВ, пластификаторов, присадок к моторным маслам и топливам.

Диссертация написана хорошим литературным языком. Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы.

По актуальности, научной новизне и практической значимости работа соответствует требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации 24 сентября 2013 года № 842), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Диссертация 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 Федосов Алексей Евгеньевич заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Официальный оппонент,
Профессор кафедры биотехнологии и химии
Тверского государственного технического
университета
доктор технических наук, профессор
г.Тверь, просп. Ленина, 25, ХТ-249
E-mail: kosivtsov@science.tver.ru
Телефон: 8 (4822) 44-93-17


Ю.Ю.Косивцов
12.12.2014

Подпись Косивцов Ю.Ю.
УДОСТОВЕРЯЮ
Член секретарь Совета
Тверского государственного
технического университета

