

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Федосова Алексея Евгеньевича «Разработка научных основ высокоэффективных технологий алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ

В диссертации А.Е.Федосова изложены и подробно проанализированы результаты выполненных автором работ по разработке научных основ процессов жидкофазного окисления алифатических и ароматических соединений экологически чистым окислителем пероксидом водорода на разработанном автором гетерогенном катализаторе – крупнозернистом синтетическом титансодержащем цеолите силикалите титана, позволяющих очень существенно повысить энергоэффективность, экологичность и технологичность получения ценных химических продуктов - жирных спиртов, кетонов, катехола, гидрохинона и бензохинона. При наличии достаточного большого объема сырьевых ресурсов потребность в указанных продуктах в Российской Федерации в настоящее время удовлетворяется за счёт импорта, и разработка эффективных технологий получения этих продуктов имеет важное практическое значение.

Потенциальная привлекательность и экономическая эффективность процессов окисления алканов C_4-C_{13} и фенолов за последние годы значительно повысились благодаря появлению перспективы использования силикалита титана, проявляющего высокую активность в реакциях окисления пероксидом водорода, и усовершенствованиям в области технологии получения пероксида водорода. Однако, разработка технологии и появление промышленных производств сдерживаются отсутствием исследованных научных основ процесса, необходимых для моделирования и проектирования технологии окисления алканов C_4-C_{13} и фенолов, и отсутствием гетерогенных катализаторов, позволяющих осуществлять процесс технологично – в непрерывном режиме без уноса катализатора реакционной массой и необходимости сложных стадий выделения и рециркуляции катализатора. Данные об использовании силикалита титана в подавляющем большинстве относятся к окислению пропилена, который принципиально отличается по свойствам, размерам молекул и даже типу целевого продукта от окисления алканов C_4-C_{13} и фенола, и таким образом, эти данные не могут быть использованы в качестве научных основ для создания технологий окисления алканов C_4-C_{13} и фенола.

Разработка новых крупнозернистых гетерогенных катализаторов на основе силикалита титана, обладающих высокой активностью и селективностью при длительной эксплуатации, и при этом хорошими механическими свойствами, а также установление кинетических

закономерностей реакций на этих катализаторах и получение данных о фазовых равновесиях позволили бы создать технологии окисления алканов C_4-C_{13} и фенола, лишённые основных недостатков существующих технологий и значительно превосходящие их по эффективности.

Актуальность задач, поставленных и решаемых в диссертации не вызывает сомнений и имеет как научную, так и практическую составляющую. В связи с возрастающей потребностью экономики РФ в продуктах жидкофазного окисления и постоянно расширяющимися сферами практического применения окисления пероксидом водорода на титансодержащих цеолитах, а также отсутствием соответствующей информации об исследовании научных основ и решении этих задач в научно-технической литературе, несомненно, велика актуальность научных работ по разработке новых типов катализаторов, изучению закономерностей и механизмов процессов жидкофазного окисления в гетерогенных системах, и разработке с их использованием эффективных технологических схем получения целевых продуктов. Следует отметить, что работе А.Е.Федосова реализован полномасштабный подход к решению поставленных задач, логически охватывающий в объёме научного исследования все стадии, включая разработку новых каталитических систем на основе силикалита титана, изучение фазового равновесия в рабочих системах, исследование общих закономерностей процессов и разработка на их основе новых эффективных технологий, позволяющих получать целевые продукты заданного качества. Такой подход вполне отвечает современным тенденциям в области разработки новых технологий.

Новизна исследований, представленных в диссертации, определяется рядом методических разработок, полученными новыми, отсутствующими в литературе, экспериментальными результатами, сделанными на их основе выводами и разработанными математическими моделями процессов. В частности, можно отметить следующие элементы научной новизны, присутствующие в работе: 1) систематически исследованы физико-химические и каталитические свойства порошкообразного силикалита титана, получаемого золь-гель методом, установлены качественные и количественные взаимосвязи между параметрами синтеза силикалита титана - химическим составом, количеством структурообразующего агента, температурой синтеза, температурой и продолжительностью последующей термической обработки - и каталитическими свойствами получаемого титансодержащего цеолита в исследуемых процессах окисления водным раствором пероксида водорода; 2) проведено изучение неорганических и органических матриц для капсуляции порошкообразного силикалита титана, отвечающих требованиям эксплуатации в жидкофазных процессах окисления, впервые получены формованные катализаторы с использованием таких матриц и исследованы механические и каталитические свойства полученных катализаторов; 3) предложен научно обоснованный механизм жидкофазного окисления углеводородов и фенола

пероксидом водорода на силикалите титана; 4) исследована и определена взаимосвязь предложенного механизма и закономерностей протекания процессов жидкофазного окисления *n*-алканов C₄-C₁₃ и фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных катализаторах, в том числе представлена количественная информация по влиянию природы реакционной среды, содержания катализатора, температуры и соотношения реагентов на основные параметры процесса и распределение продуктов реакции, 5) изучена кинетика окисления *n*-алканов C₄-C₁₃ и фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных катализаторах, и разработаны соответствующие математические модели кинетики исследуемых процессов; 6) впервые проведено экспериментальное исследование процессов окисления *n*-алканов и фенола на разработанных гетерогенных катализаторах в непрерывных условиях, в том числе изучение стабильности работы катализатора в течение продолжительного времени.

Текст диссертации А.Е.Федосова состоит из 8 глав, содержит 312 страниц, включает 113 рисунков и 46 таблиц. Список литературы включает 355 наименований. Дополнительно работа включает 3 Приложения, содержащие результаты испытаний практического применения продуктов, полученных по разработанным технологиям.

В первой главе диссертации приведен критический обзор литературных данных по способам получения метилэтилкетона, высшим жирным спиртам фракции C₆-C₁₃, гидрохинона, катехола и проведен анализ современных технологий в этой области.

Обоснованно показано, что существующие технологии получения целевых продуктов обладают как минимум одним из существенных недостатков, среди которых наиболее важными являются многостадийность, низкие выходы целевых продуктов, сложность отделения катализатора от реакционной массы, и наличие токсичных галогенсодержащих отходов.

Рассмотрена сырьевая база получения исходных реагентов – объектов данной работы, сделаны выводы о существующих проблемах, перспективах их решения, и сформулированы задачи исследования, позволяющие решить указанные проблемы.

Вторая глава диссертации посвящена оптимизации методики приготовления порошкообразного силикалита титана и разработке на его основе формованных гетерогенных катализаторов, применительно к разрабатываемым процессам. При разработке методики приготовления силикалита титана исследовано влияние наиболее важных факторов, оказывающих влияние на активность и селективность процесса: исходное мольное соотношение тетрабутилортотитанат/тетраэтилортосиликат, количество структурообразующего агента (тетра-*n*-пропиламмоний гидроксида), температуры, продолжительности, и наличия перемешивания при гидротермальной обработке, условия промывки и прокаливания при постгидротермальной обработке. Определены необходимые параметры, совокупность которых обеспечивает получение силикалита титана, обладающего оптимальной морфологией частиц,

минимальным количеством нежелательных форм титана и максимальной активностью и селективностью в процессах окисления.

Рассмотрены основные методы создания крупнозернистых формованных катализаторов на основе силикалата титана и выбраны методы с использованием экструзии с различными органическими и неорганическими связующими. В результате детального исследования методов с применением неорганических и органических матриц для капсуляции порошкообразного силикалата титана, а также физических и химических порообразователей, была разработана серия катализаторов применительно к различным исследуемым процессам окисления, обеспечивающих высокие показатели процесса и при этом отвечающих требованиям длительной эксплуатации в жидкофазных процессах окисления в непрерывном режиме в проточном реакторе без уноса катализатора реакционной массой. Эффективность катализаторов подтверждена, в частности, результатами сравнения показателей работы промышленного порошкового силикалата титана TS-1 (EniChem) и разработанной каталитической системы ДП-3-2Б (раздел 2.2.3).

В третьей главе диссертации рассмотрены результаты исследования процесса жидкофазного окисления *n*-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода на порошкообразном силикалате титана с целью определения влияния растворителя на процесс и выбора предпочтительного растворителя, а также определения влияния длины углеродной цепи субстрата, соотношения реагентов, концентрации катализатора и температуры на скорость и селективность процесса, в том числе как на суммарное соотношение спирты : кетоны, так и выходы индивидуальных спиртов и кетонов. Проведенный комплекс исследований позволил получить количественную информацию по влиянию ключевых параметров на показатели процесса и определить параметры, обеспечивающие наилучшие достигаемые показатели процессов жидкофазного окисления *n*-алканов C_4 - C_{14} и фенола водным раствором пероксида водорода по селективности и степени превращения реагентов. Полученные результаты имеют важное значение для подтверждения предложенного в работе механизма протекания реакций.

В четвертой главе представлены результаты исследования кинетических закономерностей процессов жидкофазного окисления *n*-алканов и фенола водным раствором пероксида водорода на разработанных формованных катализаторах типов ДП-1, ДП-2 и ДП-3. Разработаны кинетические модели процессов и определены количественные параметры кинетических моделей, использованные далее для моделирования реакционных узлов процессов получения метилэтилкетона, спиртов C_6 - C_{14} , катехола и гидрохинона. Анализ полученных данных позволил определить условия осуществления стадий окисления, обеспечивающие наилучшие выходы товарных продуктов при степени превращения пероксид

водорода, близкой к 100%. На основе дополнительной серии экспериментов показана применимость разработанной кинетической модели для моделирования совместного окисления *n*-алканов в модельных смесях.

В пятой главе рассмотрены вопросы выделения и очистки товарных продуктов из реакционных смесей, определены наиболее сложные задачи при разделении и недостающие данные по фазовому равновесию, необходимые для моделирования процессов разделения. Далее в работе получены в виде наборов параметров уравнений бинарного взаимодействия недостающие данные по равновесию жидкость-жидкость и жидкость-пар, жидкость-твердое вещество в системах, образованных продуктами синтеза метилэтилкетона, высших жирных спиртов C_6 - C_{14} , гидрохинона и катехола, позволяющие адекватно воспроизводить фазовые равновесия в смесях, и использованные затем при моделировании стадий разделения реакционных смесей. Показана возможность получения товарных продуктов высокой чистоты, отвечающих требованиям современных стандартов.

Дополнительно рассмотрены результаты исследования стадии гидрирования получаемых кетонов и предложены условия и катализаторы, позволяющие осуществлять гидрирование кетонов в целевые спирты с очень высоким выходом, близким к количественному.

В шестой главе на базе полученных в работе кинетических моделей и фазовых равновесий в системах, образованных продуктами реакции, разработаны технологические схемы производства метилэтилкетона, высших жирных спиртов фракции C_6 - C_{13} , гидрохинона и катехола, экологически чистым окислителем, водным раствором пероксида водорода. В результате оптимизации технологических схем были определены параметры работы колонного и реакторного и расходные показатели по сырью применительно к организации опытно-промышленных установок мощностью 10 т/год. Для сопоставления технико-экономических показателей производства метилэтилкетона, высших жирных спиртов C_6 - C_{13} , гидрохинона и катехола, получаемых по различным технологиям, был выполнен расчет себестоимости на 1 тонну товарного продукта по технологиям, разработанным в диссертационной работе. Сопоставительный анализ затрат на производство, включающий затраты на сырьё и расход энергосредств, показал, что затраты на производство по разработанным технологиям на 5-70% ниже, чем для аналогичных продуктов, произведенных по имеющимся на данный момент промышленным технологиям.

В седьмой главе рассмотрена возможность практического применения полученных алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений. Показано, что продукты наработанные с использованием разработанных в диссертации технологий, по чистоте продукта и показателям вполне пригодны для практического применения, так вторичные высшие жирные спирты могут использоваться при производстве анионных поверхностно-активных веществ

(ПАВ) и пластификаторов, а катехол - при синтезе промежуточных продуктов для синтеза биологически активных веществ.

В восьмой главе диссертации описаны исходные вещества, методики проведения экспериментов, выполнения анализов, получения катализаторов и аналитический комплекс средств для исследования физико-химических свойств полученных каталитических систем, использованные при выполнении диссертационной работы.

Следует отметить большой перечень научно-технической литературы, использованной автором при подготовке диссертации, в том числе свежих литературных источников, опубликованных за последние несколько лет. Это позволяет утверждать, что диссертационная работа в достаточно полной мере отражает современный уровень опубликованных научных исследований, имеющих отношение к теме работы.

По работе имеется ряд замечаний и пожеланий:

1. В работе достаточно подробно и обоснованно описан выбор типа растворителя, однако, практически не приведено информации о выборе концентрации растворителя. Лишь в таблице 4.6, содержащей результаты моделирования реакторов, указана концентрация растворителя (от 88 до 94% в разных процессах), которая является довольно высокой. Из работы неясно, является ли концентрация растворителя ещё одним параметром, влияющим на процесс, и можно ли уменьшить концентрацию растворителя, тем самым снизив энергозатраты на ректификацию и размеры реактора ?
2. В разделе 6 в технологии окисления показано использование только одного типа реактора - кожухотрубчатого реактора, с теплосъёмом с помощью охлаждающей воды. Из работы неясно, является ли этот тип реактора результатом выбора диссертантом на основе моделирования и сопоставления нескольких типов реакторов и можно ли, по мнению диссертанта, использовать для улучшения показателей, в т.ч. конверсии, селективности, энергоёмкости процесса, не только параметры режима реакции, такие как температура и т.п, но и схему реакционного узла или конструкцию реактора ? Например, можно предложить диссертанту рассмотреть целесообразность позонной подачи пероксида водорода, что обеспечит более высокое соотношение алкан : пероксид водорода в реакторе при той же общей подаче алкана и пероксида водорода в реакционном узле.
3. Автором предложены существенно различающиеся разработанные марки формованного катализатора для окисления алканов C_4-C_9 и алканов $C_{10}-C_{14}$ (ДП-1 и ДП-2 соответственно), использующие разные наполнители для приготовления

формованного катализатора. При этом автором в работе не объясняется, с чем связан выбор различных катализаторов, т.к. реакция осуществляется при практически тех же условиях – температуре, соотношении реагентов, типе растворителя. Проводились ли сопоставительные эксперименты на различных катализаторах, и есть ли причины, по которым целесообразно, начиная с алканов C_{10} , использовать в процессе окисления формованный катализатор с другим наполнителем?

4. В работе экспериментально подтверждена работа разработанных катализаторов без изменения структуры и снижения активности в течение 200 часов непрерывного пробега. Результаты эксперимента представлены, например, в табл.2.10, при температуре $60^{\circ}C$. При этом автором в табл.4.6. предложен режим проведения окисления *n*-бутана при температуре $90^{\circ}C$, что вызывает опасения о возможности размягчения полипропиленового наполнителя и «спекания» катализатора, особенно в условиях большого по высоте слоя катализатора в реакторе. Из работы неясно, проводились ли диссертантом исследования, подтверждающие длительную работу формованного катализатора при более высокой температуре на уровне $90-100^{\circ}C$, и каков, по мнению диссертанта, будет ожидаемый срок службы катализатора.

Указанные замечания и поставленные вопросы не затрагивают основных выводов и положений диссертационной работы, которая представляет собой целостное, завершенное, выполненное в актуальной области исследование. Достоверность результатов, полученных с использованием широкого набора современных физико-химических методов исследования, не вызывает сомнения.

Представленные в диссертации материалы получили апробацию на международных и российских научных конференциях и опубликованы в 17 статьях в рецензируемых журналах. Элементы технологии, такие как реакционные узлы, схемы выделения и очистки, каталитические системы защищены 7 патентами РФ, что подтверждает их новизну.

Автореферат полностью отражает содержание и основные выводы диссертации. Результаты диссертации целесообразно использовать организациям выполняющим научные и технологические разработки по созданию эффективных технологий переработки углеводородного сырья. Кроме того, научные результаты могут быть включены в курсы лекций по катализу, химической кинетике, химии и технологии углеводородов в высших учебных заведениях.

Оценив диссертационную работу А.Е.Федосова в целом, считаю, что она представляет собой значимое и законченное исследование, полностью 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 соответствует паспорту специальности 05.17.04–Технология органических веществ, а её автор Федосов А.Е., заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Официальный оппонент,
доктор технических наук,
доцент,

менеджер по технологиям
117485, г. Москва, ул. Обручева, д. 30//1, стр. 1
ООО «Луммус технолоджи»
E-mail: olefin@mail.ru



О.С.Павлов

«3» декабря 2014 г.

Подпись Павлова Олега Станиславовича удостоверяю,
Генеральный директор ООО «Луммус технолоджи»

