

## ОТЗЫВ

официального оппонента Флида М.Р. на диссертацию Федосова Алексея Евгеньевича «Разработка научных основ высокоэффективных технологий алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений», представленную на соискание учёной степени доктора технических наук по специальности 05.17.04 «Технология органических веществ»

Кислородсодержащие органические соединения играют важнейшую роль в технологии основного органического синтеза, являясь, в большинстве случаев, полупродуктами в процессах получения различных материалов, широко востребованных промышленностью. Даже простое перечисление таких классов соединений как спирты, альдегиды, кетоны, кислоты указывает на их огромную значимость в химико-технологических процессах. Кислородсодержащие соединения получают, как правило, путём жидкофазного окисления соответствующих углеводородов с использованием различных катализаторов.

Суммарные объёмы мирового производства кислородсодержащих органических соединений исчисляются сотнями миллионов тонн в год с тенденцией к росту. Процессы их получения, однако, как правило, многостадийны; также они характеризуются значительным количеством образующихся отходов. Связано это, прежде всего, с недостаточно высокой селективностью.

В этой связи, значительный практический интерес представляют технологии, в основе которых лежит использование экологически чистых окислителей, в частности, молекулярного кислорода или пероксида водорода. Такие процессы должны в принципе характеризоваться лучшими технико-экономическими показателями по сравнению, например, с гидроперекисными технологиями.

Другим немаловажным аспектом является тот факт, что диссертационная работа посвящена исследованиям и разработке технологических основ получения метилэтилкетона, вторичных высших жирных спиртов, гидрохинона и катехола – соединений, промышленное

производство которых в настоящее время в России полностью отсутствует, и потребность в них удовлетворяется за счёт импорта.

Создание производств указанных продуктов потребует реализации, во-первых, современных инновационных решений, во-вторых будет способствовать импортозамещению, по крайней мере, в области технологии основного органического синтеза.

Автором диссертационной работы предложено получать алифатические и ароматические кислородсодержащие продукты методом жидкофазного окисления соответствующих исходных соединений пероксидом водорода в присутствии синтетических цеолитов, содержащих атомы титана. Достоинством использования пероксида водорода в качестве окислителя является его экологичность. При условии же создания активного и механически прочного гетерогенного катализатора, способного сохранять стабильность в жидкофазных процессах, решение поставленной проблемы уже может быть перенесено в практическую плоскость. Серьёзность проблемы подтверждается фактом активной деятельности ряда ведущих мировых компаний в данном направлении.

По этим причинам важность и актуальность диссертационной работы А.Е.Федосова не вызывает сомнений.

Экспериментальную и теоретическую части работы предваряет подробный литературный обзор способов получения алифатических и ароматических кислородсодержащих соединений. Автором рассмотрены различные технологические особенности процессов получения метилэтилкетона, высших жирных спиртов, гидрохинона, катехола с использованием различных окислителей. Достаточно аргументированы достоинства и недостатки известных методов гидрирования жирных кислот и их сложных эфиров, гидроформилирования альфа-олефинов, сернокислотной гидратации н-бутена, процессов жидкофазного окисления н-бутенов в присутствии хлоридов палладия и меди. Вариант же использования в качестве окислителя кислорода воздуха при жидкофазном окислении

н-алканов характеризуется, наряду с низкими степенями превращения, образованием многокомпонентных, сложных для разделения смесей.

Исходя из подробного анализа литературной, патентной и коммерческой информации автор приходит к выводу о том, что наибольший практический интерес в перспективе может представить использование в качестве окислителя пероксида водорода. Это связано, в том числе, с тем, что единственным образующимся из него побочным продуктом является вода, а по процентному содержанию кислорода пероксид водорода стоит на втором месте после молекулярного кислорода.

Автор констатирует перспективность использования в процессах окисления гетерогенных катализаторов. Однако, с учётом выбранного для диссертационной работы направления исследований, приведенных данных явно недостаточно. И, тем более недостаточной является подборка материалов, относящихся к силикалиту титана как к перспективному катализатору. По этой причине связь между данными, приведенными в литературном обзоре, и выбором направления исследований является, на наш взгляд, не вполне обоснованной. При выборе силикалита титана в качестве катализатора для изучения процессов окисления автор ограничивается лишь феноменологией. Тем не менее, в диссертации рассмотрены, на основании литературных данных, механизмы гетеролитического и гомолитического окисления н-алканов в водных растворах пероксида водорода, причём делается предположение о том, что атом титана в активном комплексе обладает свойствами кислоты Льюиса, что способствует поляризации водород-углеродной связи с последующим её разрывом. Это, однако, не объясняет того факта, что именно титановые комплексы являются наиболее эффективными катализаторами данного процесса.

Важнейшим, и не так часто встречающимся разделом в диссертационных работах, является разработка научных основ и, далее, технологии получения титансодержащих цеолитов. Для синтеза

катализатора автором предложена золь-гель технология, в которой основными компонентами являются алкоксиды титана и кремния. Проведены подробные исследования различных факторов, влияющих на каталитическую активность. К этим факторам, в частности, относятся интенсивность перемешивания и длительность гидротермальной обработки, температура, условия прокаливания и др. Анализ полученных образцов методами рентгенофазового анализа и ИК-спектров вкупе с результатами каталитических испытаний позволил определить оптимальные условия приготовления катализатора. Чрезвычайно важной закономерностью, обнаруженной автором, является влияние количества используемого структурообразующего агента – тетра-н-пропиламмоний гидроксида – на структуру и морфологию получаемого силикалита титана. Таким образом, при необходимости, свойства катализатора могут регулироваться в нужных для проведения процесса направлениях. Важной зависимостью, полученной автором диссертации, является также изменение размера частиц и их кристалличности от условий гидротермальной обработки.

Принципиально новыми являются предложенные в диссертации решения, направленные на создание эффективного, механически прочного и стабильного катализатора процессов жидкофазного окисления. Имобилизация активной фазы в полипропиленовой матрице позволяет получать гетерогенный катализатор, сохраняющий свою активность по данным автора не менее 200 часов. Это является важным шагом в направлении создания промышленного катализатора.

Данная стадия работы чрезвычайно трудоёмка, однако именно она является ключом ко всему объёму проведенных исследований. При этом надо отметить, что для окисления разных классов органических соединений автором предложены катализаторы с различной технологией их формования, т.е., по сути дела, осуществлена «точечная» настройка их синтеза для конкретных целей.

Следующим шагом должно являться проведение опытных испытаний синтезированных катализаторов, т.к. именно в этих условиях может быть определён реальный срок их службы. Именно этот показатель является ключевым при разработке промышленных процессов окисления, изученных автором в диссертационной работе.

Изучение непосредственно процессов жидкофазного окисления алканов нормального строения и фенола водным раствором пероксида водорода проведено автором в двух направлениях:

- первое – исследование основных технологических характеристик процесса, в частности, природы и количества растворителя, температуры и других параметров на показатели процесса;
- второе – изучение кинетики синтеза кислородсодержащих соединений.

Здесь сразу следует отметить факт определённого несоответствия условий проведения экспериментов по определению оптимальных параметров процесса и рекомендаций, выдаваемых в дальнейшем для промышленной реализации. Несоответствие заключается в том, что выбор растворителя, оптимальная температура процесса и др. определены в условиях использования порошкообразного образца катализатора, в то время как в кинетических исследованиях использовался уже гранулированный титансодержащий цеолит. Это, с нашей точки зрения, в определённой степени снижает предсказательную силу проведенных технологических экспериментов.

Показано, что в процессах жидкофазного окисления n-алканов наиболее эффективным растворителем является метанол, а окисление фенола лучше всего проводить в водных растворах. Желательно было бы получить, хотя бы на качественном уровне, объяснение данного эффекта. Вероятнее всего, здесь имеют место стерические факторы, однако вполне возможна и иная трактовка.

Даже при проведении процесса окисления n-бутана в присутствии оптимального растворителя селективность образования целевого

метилэтилкетона заметно снижается с повышением температуры, и выход не превышает 30%. Не вполне ясно, насколько перспективным будет являться процесс с такими значениями выхода целевого продукта.

Безусловно, важными являются данные, полученные автором при исследовании процесса в непрерывных условиях, где суммарный выход спиртов и кетонов достигает 60-70%, причём увеличению выхода кетонов способствуют как повышение температуры, так и снижение соотношения алкан/пероксид водорода.

Большой, и достаточно значимый с научной точки зрения, раздел диссертационной работы посвящён изучению кинетики и разработке математических моделей синтеза кислородсодержащих соединений. При этом допущения об однородности поверхности катализатора, преимущественной адсорбции пероксида водорода по сравнению с n-алканами, протекании основной и побочных реакций на поверхности катализатора представляются нам вполне разумными.

Автором экспериментально доказано отсутствие факторов внешней и внутренней диффузии. На основании детального изучения кинетических параметров основных и побочных реакций автором предложены кинетические модели процессов окисления n-алканов и фенола. При этом показано, что полученные кинетические данные могут быть аппроксимированы применительно к условиям с высокими степенями превращения исходных реагентов. Это является определяющим фактором при расчёте в дальнейшем промышленного реактора.

Автор делает справедливый вывод о том, что разработанные математические модели могут быть использованы для моделирования процессов окисления углеводородов пероксидом водорода в целом.

Сопоставление данных технологических и кинетических экспериментов приводит, по нашему мнению, к некоторым противоречиям, заключающимся в том, что скорость образования метилэтилкетона является величиной постоянной при данной температуре и не зависит от

концентраций реагентов. Между тем, в серии технологических экспериментов автором показано, что выход кетонов является, в том числе, функцией соотношения реагентов. Полученные данные требуют, на наш взгляд, дополнительных комментариев.

Хотя суммарный выход побочных продуктов в рассмотренных процессах относительно невелик, выделение целевого продукта из реакционной массы представляет собой нетривиальную задачу в силу широкого ассортимента побочных, в основном, кислородсодержащих продуктов. Для решения данной проблемы автором диссертационной работы рассмотрены фазовые равновесия в системах продуктов синтеза высших жирных спиртов и кетонов.

В работе проведено математическое моделирование равновесия жидкость – пар в многокомпонентных системах, образованных продуктами синтеза. Показано, что рассмотренные системы характеризуются либо отсутствием, либо наличием только бинарных азеотропов. Приведены также экспериментальные данные, в целом подтверждающие корректность выполненных расчётов. Тем самым подтверждена возможность реального выделения целевых продуктов из реакционной массы путём ректификации.

Данные, полученные автором при исследовании кинетики реакций окисления на гранулированных титансодержащих катализаторах, физико-химических закономерностей процесса, влияния природы и концентрации растворителя, безусловно, обладают научной новизной, которая естественным путём является и практически значимой.

Последний тезис подтверждается разработанными технологическими схемами процессов, которые совместно со схемой получения катализатора уже в представленном виде могут служить основой для проектирования промышленных производств.

В дополнение к ранее сделанным замечаниям следует указать, что полученные кинетические и технологические данные должны быть в первую очередь использованы для расчёта промышленного реактора как основы

технологического процесса в целом. Такой расчёт придаст бы работе полноту и законченность. Этого, однако, автором работы не сделано.

Перспективность полученных автором диссертационной работы результатов подтверждается сравнением технико-экономических показателей предложенных и известных ранее процессов. В зависимости от технологии процесса и конкретного продукта себестоимость получения целевых соединений может быть существенно снижена. Ограничительным фактором, по нашему мнению, может являться относительно высокая стоимость исходного пероксида водорода.

Резюмируя вышесказанное, можно сделать вывод о том, что диссертационная работа А.Е.Федосова представляет собой не часто встречающийся в наше время классический образец химико-технологической работы, основанной, прежде всего, на тщательно проведенном эксперименте. Сочетание в нужных пропорциях экспериментальных данных, результатов математического моделирования и расчёта фазовых равновесий позволили автору разработать реальные технологические схемы реальных промышленных процессов.


Диссертация Федосова А.Е. представляет собой научно-квалификационную работу, которая соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении учёных степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842 «О порядке присуждения учёных степеней»), поскольку в ней отражено решение актуальной проблемы, связанной с получением ценных кислородсодержащих алифатических и ароматических соединений, используемых в различных отраслях промышленности: от нефтепереработки до синтеза лекарственных препаратов.

Соискатель – Федосов Алексей Евгеньевич – заслуживает присуждения искомой степени доктора технических наук по специальности 05.17.04 «Технология органических веществ».



Содержание автореферата соответствует основным положениям,  
изложенным в диссертации.

Официальный оппонент,  
Заместитель генерального директора  
Научно-исследовательского инженерного  
центра «Синтез»,  
доктор технических наук

  
М.Р.Флид

Флид Марк Рафаилович,  
117571, г.Москва  
Проспект Вернадского дом 86  
E-mail: mflid@ya.ru  
Телефон: 8(495) 4348153

Подпись М.Р.Флида заверяю  
инспектор по кадрам НИИЦ «Синтез»



И.А.Тимофеева

«23» декабря 2014 г.