

ОТЗЫВ

официального оппонента Кошеля Георгия Николаевича

на диссертацию Белоусова Артема Сергеевича

«Разработка высокоэффективной технологии получения акролеина из растительного сырья»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 - Технология органических веществ

Диссертационная работа Белоусова Артема Сергеевича посвящена разработке технологии получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина в присутствии гетерогенного катализатора БАО-1.

Акролеин является исходным сырьем для получения широкого ряда ценных продуктов. Основным направлением его переработки является производство акриловой кислоты, используемой при производстве суперабсорбентов, акриловых эмульсий в лакокрасочной промышленности, буровых реагентов, полиакрилонитрильных волокон и акрилатных каучуков, строительных смесей и клеев. Другим важным направлением переработки акролеина является производство метионина, используемого в качестве кормовой добавки.

В промышленности акролеин получают парофазным окислением пропилена. Этот процесс имеет ряд существенных недостатков, таких как дефицит пропилена на рынке за счет увеличения выпуска полипропилена и полиуретанов, низкая экологичность производства и удельная производительность. В последние годы резко интенсифицировались исследовательские работы по использованию растительного сырья для получения акролеина. Одним из перспективных способов решения данной задачи является получение акролеина из глицерина, образующегося (в качестве побочного продукта) при производстве биодизеля. Таким образом, рецензируемая диссертационная работа Белоусова А. С., посвященная разработке технологии получения акролеина, на основе глицерина,

синтезируемого из растительного сырья, с улучшенными технико-экономическими показателями по сравнению со способом его получения на основе пропилена, является актуальной.

Научная новизна работы Белоусова А. С. состоит в том, что в ней разработана новая каталитическая система БАО-1 для процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин, обладающая высокой активностью и селективностью. Изучены основные закономерности процесса парофазной дегидратации глицерина на этом катализаторе и определены условия синтеза акролеина, обеспечивающие достаточно высокую селективность его образования. Получена кинетическая модель процесса парофазной дегидратации глицерина в акролеин на катализаторе БАО-1, адекватно описывающая экспериментальные данные.

Практическая значимость работы заключается в разработке катализатора процесса дегидратации глицерина, обеспечивающего высокий выход акролеина. Данные по кинетике и закономерностям реакции дегидратации глицерина в акролеин, по равновесию жидкость-пар и жидкость-жидкость легли в основу предложенной технологии получения акролеина. Представлена принципиальная технологическая схема получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина, реализация которой может привести к снижению энергосырьевых затрат и созданию надежного сырьевого источника акролеина.

Диссертационная работа Белоусова А. С. содержит 145 страниц, 32 рисунка и 19 таблиц. Список литературы насчитывает 216 источников. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и приложений.

Во введении обосновывается актуальность работы, необходимость проведения научных исследований с целью выбора наиболее совершенных технологий получения акролеина.

В литературном обзоре (глава 1), который охватывает 139 литературных источников, включая патенты и научные статьи, диссертант

достаточно обстоятельно рассматривает существующие способы получения акролеина, отмечая как их достоинства, так и недостатки. На основании проведенного анализа литературных данных диссертант формулирует задачи, которые необходимо решить в ходе исследований.

Во второй главе обобщены результаты проведенных автором исследования активности и стабильности широкого ряда каталитических систем (цеолиты, «суперкислоты», катализаторы на основе гамма-оксида алюминия). В данной главе также приводятся схемы реакций, протекающих на этих катализаторах. На основании полученных закономерностей автор делает вывод, что катализаторы на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризующиеся умеренной кислотностью, являются наиболее эффективными для парофазной дегидратации глицерина.

Третья глава диссертации посвящена исследованию влияния условий приготовления катализаторов на основе гамма-оксида алюминия на его каталитическую активность и стабильность в процессе парофазной дегидратации глицерина. В начале автор приводит краткий обзор способов получения гидроксида алюминия структуры псевдобемита — предшественника оксида алюминия γ -формы. Текстуальные характеристики и фазовый состав получаемого гидроксида и оксида алюминия автор варьировал путем изменения рН среды, введением порообразователей на стадии осаждения, температуры прокаливания гидроксида алюминия, использованием различных кислот-пептизаторов, а также модифицированием продукта оксидными добавками. В результате проведенных исследований диссертант рекомендует катализатор, содержащий 0.5 % масс. бора, нанесенного на гамма-оксид алюминия (БАО-1), для дальнейших исследований и делает вывод о возможности применения этого катализатора в промышленных условиях.

В четвертой главе представлены результаты исследования основных закономерностей и кинетики процесса парофазной дегидратации глицерина в

акролеин на катализаторе БАО-1. При этом установлено, что процесс дегидратации глицерина протекает в кинетической области.

Показано, что наибольшая селективность образования акролеина (85-87 %) достигается в интервале температур 320-350 °С и концентрации глицерина в питающем потоке 10-30 % масс.

Предложена математическая модель кинетики парофазной дегидратации глицерина, математическую обработку которой диссертант проводил методом «дифференциальной эволюции». Проверка адекватности полученных кинетических уравнений скорости образования продуктов и расходования глицерина показала, что эти уравнения адекватно описывают экспериментальные данные.

В пятой главе диссертации предлагается принципиальная технологическая схема получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина. С использованием системы компьютерного моделирования химико-технологических процессов CHEMCAD 6.3 проведен расчет и оптимизация режимов работы основного технологического оборудования. В этом же разделе диссертации проведено сравнение технико-экономических показателей действующей технологии получения акролеина окислением пропилена и разработанной технологии. Показано, что себестоимость акролеина, получаемого по разработанной технологии ниже, чем по классической технологии.

В шестой главе диссертации представлены характеристики исходных веществ. Также приведены методики проведения экспериментов и анализов. Последние являются современными, представляются достоверными и сомнений не вызывают.

Сформулированные Белоусовым А. С. выводы по диссертационной работе полно отражают ее главные результаты. Текст автореферата полно отражает основные положения диссертации. По результатам проведенных исследований опубликовано 16 работ, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК.

Способы организации экспериментальных исследований, интерпретация и обобщение полученных результатов и подходы к их технико-экономической оценке принципиальных возражений не вызывают и свидетельствуют о научной зрелости автора. Диссертация Белоусова А. С. хорошо оформлена, результаты изложены весьма систематично и им в большинстве случаев дано убедительное толкование.

В тоже время по работе можно сделать следующие замечания:

Рассматривая возможные методы получения акролеина, диссертант умолчал о методе его синтеза по реакции Манниха. Этот метод получения акролеина был разработан Г.С. Мироновым (в последствии д.х.н., профессор, ректор Ярославского государственного университета имени П. Г. Демидова) под руководством профессора М. И. Фарберова в Ярославском технологическом институте (в 70-х годах прошлого столетия) и успешно прошел опытно-экспериментальную проверку в НИИМ СК, г. Ярославль.

Вывод соискателя о снижении на 7 % энергосырьевых затрат при получении акролеина парофазной дегидратацией глицерина по сравнению с газофазным окислением пропилена весьма проблематичен. Дело в том, что если стоимость пропилена у различных производителей примерно одинакова, то стоимость глицерина существенно зависит от способа его получения и вряд ли может быть меньше стоимости пропилена.

Мало внимания в диссертации уделено установлению характера побочных продуктов, не указаны пути их использования, не рассмотрен механизм (химизм) реакции. Рекомендую использовать для получения акролеина так называемый биоглицерин, диссертант почему-то все исследования выполнил на глицерине марки «ЧДА», неизвестно каким методом полученным.

Высказанные замечания, однако, не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертация Белоусова А. С. 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 Белоусова Артема Сергеевича «Разработка высокоэффективной технологии получения акролеина из растительного сырья» является завершенной научно-квалифицированной работой, полностью соответствующей требованиям п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней» (утверждено Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842). В ней поставлена и решена важная научно-техническая задача – разработана технология перспективного метода получения акролеина парофазной дегидратацией глицерина в присутствии гетерогенного катализатора на основе гамма-оксида алюминия, модифицированного добавками бора.

Автор диссертационной работы Белоусов А. С. 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, корпус «Б»

e-mail: koshelgn@ystu.ru

тел.: 8-910-977-90-45

Кошель Георгий Николаевич

Подпись профессора Кошеля Г.Н.

Заверяю: проректор по НИР, профессор

Голиков И. В.

