

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Ивановой Альбины Ильдаровны
«ЭПОКСИДИРОВАНИЕ АЛКЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ НОВЫХ
МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности
2.6.10 – Технология органических веществ

Окись пропилена является ценным продуктом основного органического синтеза, который находит широкое применение в различных отраслях химической промышленности. Одним из путей её получения является окисление пропилена гидропероксидом этилбензола с использованием комплексного катализатора на основе молибдена. Известно, что данный катализатор обладает рядом существенных недостатков: повышенное потребление окисляющего агента на синтез катализатора и на сам процесс, низкая концентрация растворенного металла в каталитической системе и нестабильность при хранении и эпоксидировании. Все вышеизложенное обуславливает **актуальность** диссертационного исследования, направленного на разработку новых ресурсосберегающих способов получения эффективных гомогенных молибденсодержащих катализаторов.

В работе впервые установлено, что в процессе синтеза комплексного молибденового катализатора в присутствии этанола вода обеспечивает его высокую активность и селективность. Предложен и обоснован механизм растворения металлического молибдена в водном этаноле. Впервые показано, что при растворении металлического молибдена в пероксодержащих сточных водах производства стирола и окиси пропилена в присутствии 8-оксихинолина преимущественно образуются соединения Mo (VI), которые отвечают структуре оксихинолината молибдена. Все это составляет **научную новизну** работы.

Практическая значимость результатов исследования заключается в том, что синтезированные катализаторы по своей эффективности не уступают комплексному молибденовому катализатору, применяемому на ПАО «Нижекамскнефтехим». Также в работе представлена качественная и количественная оценка ресурсного потенциала сточных вод, образующихся на стадии эпоксидирования совместного производства стирола и окиси пропилена. Полученные в диссертационной работе Ивановой А.И. результаты вполне могут стать основой для создания новой технологии получения эффективных гомогенных молибденсодержащих катализаторов.

Достоверность полученных результатов подтверждается достаточным объемом экспериментальных данных и использованием современных физико-химических методов анализа, что не оставляет сомнений в обоснованности научных положений и выводов, сформулированных при обсуждении результатов.

Основные результаты работы по тематике диссертационного исследования изложены в 12 публикациях, из них 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и 9 тезисов докладов в сборниках научных трудов и материалах конференций. Апробация основных результатов работы является достаточной.

Автореферат и опубликованные работы в полной мере отражают содержание диссертационной работы.

Общая характеристика работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), раздела обсуждения результатов (глава 3), раздела оценки потенциала сточных вод (глава 4), заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы и приложения. Материал работы изложен на 127 страницах, включает 30 таблиц и 33 рисунка. Библиографический указатель состоит из 120 наименований. Работа построена по классической схеме.

Во введении показана актуальность исследований в области эпоксидирования алкенов и создания новых способов получения эффективных гомогенных молибденсодержащих катализаторов, используемых в данном процессе. Приведены положения, выносимые на защиту, а также сведения о публикациях и апробации работы.

Первая глава (Литературный обзор) содержит достаточно полный и актуальный материал, посвященный различным технологиям эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола, а также каталитическим системам, которые применяются в процессе эпоксидирования олефинов. Проведенный анализ литературы позволил автору поставить цель, определить основные задачи и выбрать вектор исследований диссертационной работы.

Во второй главе, которая называется «Экспериментальная часть», представлены характеристики объектов исследования и исходных веществ, методики синтеза комплексного молибденового катализатора, эпоксидирования октена-1, эпоксидирования пропилена органическими гидропероксидами. Также приведены методики используемых в работе методов анализа: определение концентрации пероксидов, определение содержания молибдена и массовой доли окиси олефина в эпоксиде титриметрическими методами; хроматографическое определение состава

эпоксида и сточных вод; ИК-спектроскопия. Стоит отметить, что в данной главе диссертационной работы представлен расчет погрешности измерения на примере определения концентрации молибдена в катализаторном растворе.

Третья глава (Результаты и их обсуждение) состоит из нескольких разделов. *Первый раздел* посвящен изучению влияния воды на каталитические свойства молибденового катализатора в реакции эпоксидирования октена-1. Результаты исследований показали, что вода оказывает существенное влияние на конверсию молибдена при синтезе катализатора и способствует повышению селективности эпоксидирования. *Второй и третий разделы* содержат результаты исследований влияния воды на растворимость молибдена и на активность полученного катализатора. В *четвертом разделе* представлены экспериментальные данные по изучению закономерностей эпоксидирования октена-1 гидропероксидом этилбензола в присутствии полученных катализаторов, а также обсужден механизм процесса. *Пятый раздел* содержит результаты исследований стабильности приготовленных катализаторов. Установлено, что данные системы устойчивы в течение достаточно продолжительного времени.

В *четвёртой главе*, которая называется «Ресурсный потенциал сточных вод», доказана возможность выделения молибдена из сточных вод производства стирола и оксида пропилена. Определено содержание органических компонентов сточных вод, которые могут быть использованы в качестве сырья для указанного выше производства. Также представлены результаты исследований по разработке способа получения молибденового катализатора с использованием пероксисодержащих сточных вод.

В *заключении* представлены выводы по работе. Они полностью отражают содержание работы и являются обоснованными.

Также в работе содержатся *список сокращений и условных обозначений, список литературы и приложение.*

Замечания по диссертации

- *Замечания по оформлению:*

1. В тексте диссертации имеются неточности, грамматические ошибки и опечатки.

2. Главу 4 логичнее было бы включить в раздел «Обсуждение результатов» (глава 3).

- *Замечания общего характера:*

1. Неясно, почему в процессе приготовления катализатора для реакции эпоксидирования октена-1 была использована дистиллированная вода. Были ли проведены эксперименты с неподготовленной водой?

2. Чем обусловлен выбор октена-1 для изучения процесса эпоксицирования с использованием получаемых каталитических систем?

3. В диссертационной работе неоднократно отмечалось, что важное значение имеет стабильность катализатора. Однако в разделе 3.5, посвященном изучению этого вопроса, отсутствует описание условий хранения приготовленного катализатора. Следовало бы изучить устойчивость катализатора, приготовленного с использованием сточных вод.

4. Насколько предлагаемая технология приготовления катализатора может быть адаптирована под использование сточных вод с иными характеристиками.

5. В работе следовало бы указать состав используемых оксидатов этилбензола и изопропилбензола. Какое влияние могут оказать примеси, содержащиеся в них, на процессы приготовления катализаторов и эпоксицирование?

6. В работе определена селективность процесса эпоксицирования, но нет никакой информации о том, какие побочные продукты образуются в результате реакции.

Перечисленные выше замечания не являются принципиальными и в определенной части носят рекомендательный характер.

Заключение


Общее содержание диссертации, уровень выполнения ее разделов и полученные результаты позволяют считать, что она является завершенной научно-квалификационной работой, которая соответствует паспорту специальности 2.6.10 – Технология органических веществ, по п. 2 в части «Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности», по п. 5 «Создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе».

Считаю, что по актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Ивановой А.И. «Эпоксицирование алкенов в присутствии новых молибденсодержащих каталитических систем» соответствует всем требованиям, установленным п. 9 «Положения о присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. В ней на основании выполненных автором исследований решена научно-практическая задача, имеющая важное народнохозяйственное

значение, заключающаяся в создании научных и технологических основ новых способов получения эффективных гомогенных молибденсодержащих катализаторов, используемых в процессах эпексидирования алкенов, а ее автор, **Иванова Альбина Ильдаровна**, заслуживает присуждения ученой степени **кандидата технических наук** по специальности 2.6.10 – Технология органических веществ.

Официальный оппонент
профессор кафедры «Общая и физическая химия»,
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный
технический университет»,
доктор химических наук (05.17.04 – Технология
органических веществ), доцент

« 7 » сентября 2023 г.


Курганова Екатерина Анатольевна

Подпись профессора Кургановой Е.А. заверяю
первый проректор ЯГТУ


Наумов Денис Владимирович

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет»
Почтовый адрес: 150023, г. Ярославль, Московский пр-т, 88
Телефон: 8-903-646-7814
e-mail: kurganovaea@ystu.ru

Вход. № 05-7820
« 08 » 12 20 23 г.
подпись 