

## 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.

Оксид пропилена – востребованный промежуточный продукт для синтеза малотоксичных пропиленгликолей и эфиров пропиленгликолей, простых полиэфиров, используемых для получения полиуретановых материалов и реагентов, применяемых в нефтегазодобывающей отрасли.

Одним из основных промышленных способов получения оксида пропилена является Халкон-процесс. В частности, на промышленной площадке ПАО «Нижекамскнефтехим» реализован метод совместного получения оксида пропилена и стирола.

Этапы развития нефтехимических технологий включают стадии их создания и постоянного совершенствования с целью повышения эффективности переработки сырья и экологичности, поэтому не перестают быть актуальны работы, направленные на улучшение технологий.

Диссертационная работа Ивановой А.И. «Эпоксидирование алкенов в присутствии новых молибденсодержащих каталитических систем» просвещена синтезу новых ресурсосберегающих способов получения эффективных каталитических систем для процесса эпоксидирования алкенов, а также затрагивает вопросы целевого использования сильно загрязненных сточных вод. Тем самым поставлены весьма **актуальные задачи**: утилизации ценных компонентов сточных вод производства стирола и оксида пропилена, повышение эффективности производства оксида пропилена за счет замены сырьевой базы синтеза катализатора, определение механизма реакции растворения порошка молибдена при синтезе катализатора.

Актуальность диссертационного исследования подтверждается грантом государственного задания на 2020-2022 гг. № 075-00315-20-01 «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии».

При решении ряда задач, необходимых для достижения поставленной цели, в работе получены **новые научные результаты**:

- показано, что при синтезе комплексного молибденового катализатора в присутствии этанола вода играет важную роль в образовании молибденовой сини и необходима для поддержания высокой активности и селективности катализатора;

- предложен и обоснован механизм растворения металлического молибдена в присутствии оксида молибдена в водном этаноле, включающий последовательные стадии образования молибденовой кислоты  $H_2MoO_4$  при взаимодействии  $MoO_3$  с водой, образования молибденовой сини при восстановлении молибденовой кислоты металлическим молибденом; гомогенизации (растворения) молибденовой сини;

- установлено, что при растворении металлического молибдена в пероксодержащих сточных водах производства стирола и окиси пропилена в присутствии 8-оксихинолина преимущественно образуются соединения Mo (VI) отвечающие структуре оксихинолината молибденила.

**Значимость для науки и практики полученных автором результатов** заключается в разработке двух новых способов получения гомогенного молибденового катализатора эпоксирирования олефинов, позволяющие существенно сократить нецелевой расход органического гидропероксида. На примере эпоксирирования модельного олефина (октен-1) и пропилена гидропероксидом этилбензола показано, что синтезированные катализаторы по эффективности не уступают промышленному комплексному молибденовому катализатору. Также следует отметить, что диссертантом проведена качественная и количественная оценка ресурсного потенциала высококонцентрированных сточных вод, образующихся на стадии эпоксирирования совместного производства стирола и окиси пропилена.

Обоснованность научных положений подтверждается корректным выбором цели, задач исследования, большим объемом экспериментального материала.

**Достоверность и новизна полученных результатов и выводов, сформулированных в диссертации, подтверждается квалифицированным**

использованием современных апробированных экспериментальных методик и методов физико-химического исследования (ИК-спектроскопия, хроматография, РЭМ-ЭДАР метод).

Результаты экспериментов получены при многократных измерениях и их воспроизводимость не выходит за пределы допустимых погрешностей.

Таким образом, можно утверждать, что результаты диссертационной работы Ивановой А.И. надежны, достоверны, а выводы и положения на их основе являются обоснованными.

### **Публикации и автореферат**

Результаты работы в полной мере отражены в 12 публикациях, в том числе в статьях в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией и в материалах научных трудов и конференциях различного уровня.

Автореферат полностью отражает содержание диссертационной работы. Диссертация и автореферат оформлены в соответствии с предъявляемыми требованиями и изложены лаконичным языком строго в научном стиле. Диссертация Ивановой А.И. «Эпоксидирование алкенов в присутствии новых молибденсодержащих каталитических систем» является логически завершенной научной работой, а ее содержание **соответствует паспорту научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ: п.п. 2, 5.**

### **Общая характеристика диссертационной работы**

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, характерную для кандидатских диссертаций и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Основное содержание изложено на 127 страницах машинописного текста, включает 33 рисунка, 30 таблиц, 120 литературных источника, список сокращений и 1 приложение.

Во введении диссертантом обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов. Приводятся положения, выносимые на защиту, а также сведения о публикациях и апробации работы.

В первой главе рассмотрены новые направления в усовершенствовании технологии получения оксидов олефинов и используемых при этом

катализаторах. Проведен анализ актуальных вопросов приготовления каталитического молибденового комплекса и технологии эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола.

Во второй главе рассмотрено обоснование конструктивно-технологической схемы совместного производства оксида пропилена и стирола; дано обоснование выбора объектов и методов исследования; показаны основные свойства и синтез объектов исследования, а также методики выполнения анализа.

Третья глава содержит экспериментальные результаты по изучению влияния воды на растворимость порошка молибдена при синтезе комплексного молибденового катализатора и на его каталитические свойства в реакции эпоксидирования олефинов. Предложен предполагаемый механизм растворения молибдена в процессе синтеза катализатора эпоксидирования и новый способ получения катализатора.

В четвертой главе дана оценка ресурсного потенциала сточных вод совместного производства оксида пропилена и стирола. Разработан способ получения молибденового катализатора эпоксидирования с использованием пероксидсодержащих сточных вод.

В заключении, по итогам проведенных теоретических и экспериментальных исследований, автором сформулированы основные выводы, отмечена реализация поставленных целей и задач.

В приложении к диссертационной работе представлены результаты сравнительного анализа двух образцов порошкообразного молибдена и молибденового ангидрида методом РЭМ-ЭДАР, проведенным в аналитико-технологическом сертифицированном центре г. Казани.

### **Вопросы и замечания по диссертационной работе**

1. Различия в селективности процессов на разных катализаторах (при близких конверсиях) никак не объясняются. Не проводится анализ по побочным реагентам.

2. В экспериментальной части не представлен метод РЭМ-ЭДАР, полученные результаты не интерпретируются автором и приведены не походу

обсуждения, а в приложении. Также рассуждения об образовании или удалении оксидной пленки должны подвергаться либо ссылками на литературу, либо экспериментальными данными.

3. Не представлена растворимость Мо при отсутствии воды в этаноле (стр. 39).

4. Приведенные результаты экспериментов, табл. 3.3, к примеру, не отображают информацию о каких-либо побочных продуктах и их количестве.

5. По результатам, приведенным в табл. 3.5, не ясно, зачем добиваться 100% конверсии молибдена, если максимальный выход продукта при концентрации  $Mo = 0,57\%$ . Не раскрывается за счет чего происходит увеличение значения селективности с 76 до 81% при том, что конверсия ГПИПБ практически не меняется при увеличении содержания воды в ИПС с 0,1 до 3,0%.

6. На стр. 46 и 47 присутствуют формулировки «согласно литературным данным...» – ссылки на литературу отсутствуют. Также отсутствует ссылка на данные, представленные в табл. 4.7.

7. Данные табл. 3.3 и 3.7 противоречат друг другу. Наблюдаются разные тренды по зависимости конверсии ГПЭБ от концентрации молибдена. К тому же в табл. 3.7. не указано количество воды в этаноле.

8. Имеющиеся в незначительном количестве опечатки (например, стр. 13, 38, 83, 88) и оформленные не в единой стилистике подписи к рисункам (рис. 1.1, 2.3, 3.6), не снижают общего положительного впечатления от работы.

### **Заключение по диссертационной работе**

Диссертационная работа Ивановой Альбины Ильдаровны «Эпоксидирование алкенов в присутствии новых молибденсодержащих каталитических систем», выполнена автором самостоятельно на высоком научном уровне, в ней изложены новые научные результаты, она имеет внутреннее единство и свидетельствует о личном вкладе автора в науку. Полученные результаты имеют научную, теоретическую и практическую значимость. Представленная диссертация является законченной научной квалификационной работой, в которой, на основе выполненных автором



исследований, изложены обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых имеют большое хозяйственное значение.

Отмеченные в отзыве недостатки не имеют принципиального значения, так как носят частный характер и не умаляют научной и практической ценности представленной работы.

В связи с этим считаю, что диссертационная работа «Эпоксидирование алекнов в присутствии новых молибденсодержащих каталитических систем» соответствует требованиям п. 9 раздела II действующего «Положения о порядке присуждения учёных степеней» (постановление Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. №842), а её автор, Иванова Альбина Ильдаровна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ ОФИЦИАЛЬНОМ ОППОНЕНТЕ:

Главный научный сотрудник  
Химического института им. А.М. Бутлерова  
ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский)  
федеральный университет»,  
д.т.н. (05.17.04 – Технология органических веществ),  
профессор

1.12.2023

Ламберов Александр Адольфович

420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18.

Тел: +7(843)2720324, Alexander.Lamberov@kpfu.ru



Вход. № 05 - 4485  
«01» 12 2023г.  
подпись