

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИИХС РАН, чл.-корр. РАН

А.Л. Максимов

ноября 2023 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертацию Новикова Николая Александровича «Кинетические закономерности окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы выполненной работы

Окисление кумола молекулярным кислородом до гидропероксида кумола – это стадия, которая дает начало цепочке химических превращений, приводящих к получению фенола, ацетона и окиси пропилена. Ввиду того, что окисление кумола характеризуется низким значением конверсии кумола (до 25%), данный процесс обладает высоким потенциалом для интенсификации, что в конечном итоге позволит увеличить объемы производства перечисленных выше продуктов. Попытки создать эффективный катализатор окисления кумола на основе соединений переходных металлов не увенчались успехом, так как данные катализаторы обладали избыточно высокой каталитической активностью и способствовали слишком быстрому распаду гидропероксида кумола, большому тепловыделению и снижению селективности. В то же время известно, что соединения металлов, не способных к валентным превращениям, могут катализировать окисление углеводородов через образование промежуточных аддуктов с компонентами реакционной смеси. В связи со всем вышесказанным **актуальна** задача установления возможного механизма окисления кумола в присутствии соединений непереходных металлов, объяснения их каталитических способностей и оценки перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола. Данная актуальная задача в диссертации Новикова Н.А. решена для окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы (Zn, Cd, Hg). Инструментом для решения обозначенной задачи выступило

кинетическое моделирование, отталкивающееся от экспериментальных кинетических данных.

Актуальность темы выполненной работы подтверждается финансированием Российского научного фонда (проект №22-13-00461 «Фундаментальные аспекты окисления углеводов в условиях гомогенного катализа соединениями непереходных металлов: эксперимент и моделирование» на 2022-2024 гг.).

Структура и содержание диссертации

Диссертация (110 страниц, 22 рисунка, 4 таблицы) состоит из введения, трех глав, заключения и списка источников (117 наименований научных статей, патентов и ссылок на официальные информационные ресурсы в Интернете).

Введение построено классически и содержит информацию об актуальности темы и степени ее разработанности, цели, задачах, научной новизне, теоретической и практической значимости работы, методологии и методах исследования, защищаемых положениях, достоверности результатов и обоснованности защищаемых положений, личном вкладе, соответствии работы пунктам 1 и 2 паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, апробации результатов на конференциях, публикациях, структуре работы.

Первая глава (аналитический обзор источников) построена нетрадиционно. Во-первых, глава не разбита на пункты и представляет собой единый текст. Во-вторых, автор сначала рассмотрел процессы синтеза крупнотоннажных полимеров и олигомеров, исходным веществом для которых является фенол, а потом – промышленный процесс синтеза фенола и ацетона и варианты интенсификации его первой (и ключевой) стадии (окисление кумола молекулярным кислородом до гидропероксида кумола). Эта стадия стала объектом исследования в диссертации. Неоспоримым достоинством первой главы является то, что автор рассмотрел все известные к настоящему времени варианты интенсификации окисления кумола: за счет магнитных полей, ультразвука, фотоиницирования, увеличения скорости массопередачи кислорода, усовершенствования конструкции реактора и использования катализаторов.

Во второй главе описаны методики подготовки исходных веществ, проведения кинетических экспериментов и анализа полученных данных. Здесь автор отмечает, что экспериментальные данные, которые он использовал для решения обратных задач химической кинетики, получены

соавторами совместных публикаций (Харлампида Х.Э., Нуруллина Н.М., Тунцева С.Н., Денисова М.Н.).

Третья глава сначала рассматривает построение системы кинетических уравнений (кинетической модели) на основе общей гипотетической кинетической схемы для процессов окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы. Затем в главе приведены результаты анализа чувствительности модели к изменению ее коэффициентов (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций), согласно которым исходная кинетическая схема окисления кумола была сокращена, а модель упрощена. Кроме того, в этой главе приведены и проанализированы результаты вычислительных экспериментов, описывающих кинетику окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы: рассмотрены временные зависимости концентраций и скоростей образования компонентов реакционной смеси, конверсии кумола, зависимости селективности от конверсии кумола, зависимости времени достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола от температуры окисления кумола, зависимости критерия, отражающего производительность окисления кумола в момент достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола и учитывающего достигаемую при этом конверсию кумола и селективность, от температуры окисления и концентрации катализатора.

В заключении систематизированы основные результаты выполненной работы в соответствии с поставленными задачами. Заключение соответствует защищаемым положениям.

Совокупность представленных в диссертации результатов позволяет заключить, что задачи диссертации решены и поставленная цель достигнута.

Новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В диссертации впервые системно, от уровня элементарных реакций кинетической схемы до уровня промышленной реализации, исследована кинетика окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы.

Впервые по итогам решения обратных и прямых задач химической кинетики:

1) определены кинетические параметры элементарных реакций, протекание которых связано с появлением 2-этилгексаноатов металлов 12 группы в реакционной смеси окисления кумола;

2) установлена вероятная кинетическая схема, общая для процессов окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы;

3) получена совокупность кинетических данных, позволивших объяснить каталитические способности металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов в окислении кумола и оценить перспективы применения этих соединений как катализаторов промышленного процесса.

Значимость результатов диссертации для развития химической отрасли науки, представленной паспортом специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

В диссертации Новикова Н.А. на количественном уровне с использованием кинетического моделирования развиты представления о механизме действия металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов как гомогенных катализаторов в окислении кумола и о кинетических закономерностях протекания гомогенных каталитических превращений в окислении кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы. Кроме того, оценена целесообразность применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола. Подобные исследования в дальнейшем могут быть продолжены для процессов окисления ароматических углеводородов (в частности, 1,4-диизопропилбензола и этилбензола), ускоряемых различными соединениями непереходных металлов как гомогенными катализаторами.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы диссертации будут интересны организациям, в которых проводятся экспериментальные и теоретические исследования по выявлению вариантов интенсификации процессов окисления углеводородов. Среди этих организаций такие университеты, как Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), Уфимский университет науки и технологий, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, такие институты РАН, как Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова (г. Москва), Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и

медицинской химии (г. Черноголовка), Институт катализа им. Г.К. Борескова (г. Новосибирск), Уфимский институт химии, Институт нефтехимии и катализа (г. Уфа), такие **промышленные предприятия**, как ПАО «Казаньоргсинтез», ПАО «Нижнекамскнефтехим». Результаты диссертации обладают значимостью для промышленных предприятий (для производств фенола и ацетона) в связи с тем, что кинетическая модель окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы может быть встроена в качестве кинетического модуля в модель химико-технологического процесса, с помощью которой могут быть оптимизированы режимы как существующего промышленного процесса окисления кумола (если в модели задать нулевую концентрацию катализатора), так и перспективного промышленного процесса окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы.

Результаты диссертации могут использоваться в базовых университетских дисциплинах по кинетике, катализу и физической химии и специализированных дисциплинах по кинетическому моделированию, промышленным каталитическим процессам и концептуальному проектированию химико-технологических процессов при подготовке бакалавров, магистров, специалистов и аспирантов.

Обоснованность и достоверность результатов диссертации и защищаемых положений подтверждается получением результатов диссертации общепринятыми надежными методами решения обратных и прямых задач химической кинетики и верификацией результатов кинетического моделирования с данными экспериментов.

Публикации и апробация результатов диссертации

Основное содержание диссертации в полной мере изложено и опубликовано в 9 работах, в том числе в 4 статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций: *Molecular Catalysis* (1 статья); *Applied Catalysis A, General* (2 статьи); *Journal of Composites Science* (1 статья). Результаты диссертации апробированы на всероссийских конференциях (5 тезисов докладов в сборниках материалов конференций). Опубликованные работы (как и автореферат) отражают содержание диссертации полностью.

Замечания по диссертации

По работе имеются следующие замечания и вопросы.

1. Имеются существенные расхождения между предсказаниями модели и экспериментальными данными в двух случаях:
 - А) зависимость концентрации гидропероксида кумола от времени для некаталитического процесса (рис. 2);
 - Б) зависимость концентрации побочных продуктов от времени для реакции в присутствии 2-этилгексаноата кадмия.С чем связаны эти расхождения?
2. Утверждается, что для распада аддукта ROOH^*Cat по реакции (8) требуется в четыре раза меньше энергии, чем для распада ROOH по реакции (7) кинетической схемы 2. На чем основано это утверждение? Энергия активации в данном случае – коэффициент температурной зависимости скорости реакции.
3. С чем связана дезактивация катализатора? Какие соединения при этом образуются?

Заключение

Диссертация Новикова Н.А. «Кинетические закономерности окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы» по своей актуальности, научной новизне, достоверности результатов, теоретической и практической значимости, личному вкладу автора и уровню публикаций является завершённой, самостоятельно выполненной квалификационной научной работой, в которой решена задача установления возможного механизма окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы, объяснения их каталитических способностей и оценки перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола. Результаты диссертации, представляющие собой результаты решения этой задачи, значимы для развития областей химической науки, представленных п. 1. в части «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений.» и п. 2. в части «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений.» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции).

Автор диссертации, Новиков Николай Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Отзыв подготовил:

Константин Игоревич Дементьев, кандидат химических наук по специальности 02.00.13 - Нефтехимия

 / К.И. Дементьев /

Отзыв на диссертацию заслушан и обсужден на секции Ученого совета ИНХС РАН «Нефтехимия, кинетика и катализ» 23 ноября 2023 г.

119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, 29
Тел.: +7(495)952-59-27
e-mail: tips@ips.ac.ru
Сайт: <http://www.ips.ac.ru>

Подпись К.И. Дементьева заверяю.

Ученый секретарь ИНХС РАН, д.х.н.



 Ю.В. Костина

Вход. № 05-4843-1
«12» 12 2023 г.
подпись 