

ОТЗЫВ

официального оппонента Егоровой Светланы Робертовны
на диссертационную работу 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 диссертации

В настоящее время остро стоит задача наращивания мощности для многих химико-технологических производств. К таким производствам относится и производство фенола и ацетона кумольным методом. Причем производительность этого производства определяется производительностью первой стадии – стадии окисления кумола молекулярным кислородом в составе воздуха, – поскольку именно на первой стадии образуется гидропероксид кумола, из которого на второй стадии образуются фенол и ацетон. В большинстве случаев задачи интенсификации химико-технологических производств решаются с помощью катализаторов. Вышесказанное определило, что объектом исследования в диссертации стала первая стадия производства фенола и ацетона (окисление кумола), катализируемая 2-этилгексаноатами металлов 12 группы (Zn, Cd, Hg). Авторский выбор остановился на гомогенных катализаторах, а не на кажущихся очевидными для выбора гетерогенных катализаторах, так как в случае гомогенного катализа не возникает необходимость изменения реакторного оборудования, а значит, и увеличения капитальных затрат. Следует отметить, что для научно обоснованного регулирования процесса необходимо знать совокупность химических превращений, лежащих в его основе. Однако установление такой совокупности химических превращений (другими словами – механизма, или кинетической схемы процесса) является сложной актуальной задачей, решение которой возможно в результате совместного применения экспериментальных и теоретических методов исследования. Поэтому диссертационное исследование Н.А. Новикова, в котором имеющиеся экспериментальные данные по кинетике окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы проанализированы с помощью кинетического моделирования на предмет установления наиболее вероятной кинетической схемы процесса, механизма действия катализаторов и оценки перспектив использования их в промышленности, представляется актуальным.

Наличие гранта Российского научного фонда (№22-13-00461 «Фундаментальные аспекты окисления углеводов в условиях

гомогенного катализа соединениями непереходных металлов: эксперимент и моделирование» на 2022-2024 гг.) дополнительно свидетельствует об актуальности темы диссертации.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы

Научные положения, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, в достаточной степени обоснованы, так как при решении поставленных задач использовался комплексный метод исследований, включающий в себя анализ и обобщение литературных данных, кинетические эксперименты, иодометрический и хроматографический методы анализа реакционных смесей, кинетическое моделирование. Автор отмечает, что комплексное экспериментальное и теоретическое исследование обладает преимуществом перед только экспериментальным исследованием, так как кинетическая модель позволяет оценить степень участия 2-этилгексаноатов металлов 12 группы на любом этапе окисления кумола, а значит, достаточно точно установить «жизненный цикл» промежуточных аддуктов «компонент реакционной смеси – катализатор», трудно фиксируемых экспериментально.

Результаты диссертационного исследования обсуждались на всероссийских конференциях (по итогам обсуждения опубликовано 5 тезисов докладов). На основе теоретических результатов, представленных в диссертации, опубликовано 4 статьи в рецензируемых журналах. Публикации в полной мере передают содержание диссертации.

Для наиболее полного раскрытия заявленной темы автором сформулированы цель и задачи исследования.

Целью данной диссертационной работы является установление возможного механизма окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы (Zn, Cd, Hg), объяснение их каталитических способностей и оценка перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола.

Достижение этой цели автором осуществляется поэтапно: в каждом из трех пунктов главы 3 (Результаты и их обсуждение) он отражает результаты своей работы, представляющие собой результаты решения поставленных задач и обладающие научной новизной. Автором при выполнении работы были поставлены и решены следующие задачи:

- установление возможной кинетической схемы окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы;

- объяснение каталитических способностей металлов 12 группы в составе 2-этилгексаноатов в окислении кумола;

- оценка перспектив применения 2-этилгексаноатов металлов 12 группы как катализаторов промышленного процесса окисления кумола.

Следует отметить, что названия пунктов главы 3 соответствуют поставленным задачам. Таким образом, цель диссертационной работы и вытекающие из нее задачи сформулированы корректно, являются значимыми для теории и практики и реализуемыми для решения. Теоретической основой диссертационного исследования стали работы отечественных и зарубежных ученых в области кинетики и катализа окисления кумола, изложенные и проанализированные в главе 1 (литературно-аналитическом обзоре).

Достоверность результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе

Степень достоверности полученных автором теоретических результатов определяется тем, что они получены с помощью кинетической модели, верифицированной по воспроизводимым экспериментальным данным (указана статистическая погрешность экспериментальных данных). Экспериментальные данные, на которые опирается автор при построении и верификации кинетической модели (методики подготовки веществ, кинетических экспериментальных исследований и физико-химических анализов реакционных смесей достаточно подробно изложены в главе 2), получены на современном оборудовании сотрудниками кафедры общей химической технологии Казанского национального исследовательского технологического университета, где выполнялось диссертационное исследование. Следует отметить, что автор, говоря о своем личном вкладе, отметил роль каждого соавтора публикаций. В пользу достоверности результатов, сформулированных на их основе выводов и рекомендаций, говорит еще и применение современных методов решения задач кинетического моделирования.

Научная новизна полученных соискателем результатов

С помощью верифицированной по экспериментальным данным кинетической модели окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы:

1) установлена вероятная (возможная) кинетическая схема окисления кумола, включающая реакции образования промежуточных аддуктов из молекулярных компонентов реакционной смеси и молекул катализатора, классические реакции зарождения, продолжения и обрыва цепи, реакции

зарождения цепи с участием промежуточных аддуктов и молекулярные реакции (в том числе, с участием промежуточных аддуктов);

2) установлены следующие закономерности и рекомендации:

- увеличение скорости накопления гидропероксида кумола (целевого продукта) в окислении кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы по сравнению с некаталитическим окислением кумола определяется, в первую очередь, способностью данных катализаторов образовывать промежуточный аддукт с гидропероксидом кумола как инициатором и не коррелирует со способностью данных катализаторов образовывать промежуточный аддукт с кумолом;

- применение рассматриваемых катализаторов позволит не терять селективность процесса по сравнению с некаталитическим окислением кумола даже на поздних стадиях окисления кумола при относительно низких начальных концентрациях катализаторов (≤ 2.5 ммоль/л);

- наиболее целесообразным катализатором (из всех рассмотренных катализаторов) для использования в промышленном процессе окисления кумола является 2-этилгексаноат Cd, так как он обеспечивает максимальную скорость накопления гидропероксида кумола (целевого продукта);

- достижение максимального значения критерия, отражающего производительность промышленного процесса окисления кумола в момент достижения максимальной концентрации гидропероксида кумола (целевого продукта), за самое короткое время при селективности, сопоставимой с селективностью некаталитического процесса, из всех рассмотренных катализаторов также обеспечивает 2-этилгексаноат Cd при сравнительно низкой своей начальной концентрации (1 ммоль/л) в условиях умеренно высоких температур процесса (393-413 К).

Практическая ценность диссертационной работы

Практическая ценность диссертационного исследования состоит в том, что кинетическая модель окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы может быть встроена как кинетический модуль в модель химико-технологического процесса и, кроме того, может выступить в качестве примера для разработки кинетических моделей процессов окисления других ароматических углеводородов, катализируемых соединениями непереходных металлов.

Основная теоретическая значимость работы заключается в том, что установленная кинетическая схема окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы может быть распространена на процессы окисления других ароматических углеводородов, катализируемые соединениями непереходных металлов.

Результаты работы представляют интерес для вузов при проведении занятий для студентов всех уровней подготовки по дисциплинам, посвященных или включающих вопросы кинетики и катализа химических процессов, академических институтов, занимающихся исследованиями в областях кинетики и катализа окислительных процессов, и заводов, реализующих окислительные процессы.

Объем и содержание диссертационной работы

Диссертационная работа включает в себя введение, три главы, заключение и список из 117 источников, содержит 22 иллюстрации, 4 таблицы. Объем диссертации – 110 страниц.

Диссертационная работа посвящена развитию теоретических представлений о механизме действия соединений непереходных металлов (на примере 2-этилгексаноатов металлов 12 группы) как катализаторов в окислении кумола, выявлению закономерностей протекания элементарных химических превращений в этом процессе, оценке перспектив промышленного внедрения 2-этилгексаноатов металлов 12 группы и соответствует научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (пп. 1, 2 паспорта).

Автореферат достаточно полно отражает защищаемые научные положения диссертационной работы. Диссертация и автореферат оформлены согласно ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. Какова область применимости предэкспоненциальных множителей и энергий активации, представленных в таблицах 2 и 3? Для каких начальных концентраций реагентов и концентраций катализаторов они справедливы?

2. Что представляет собой дезактивированная форма катализатора? Какова ее химическая структура?

3. На рисунке 4 диссертации временные зависимости концентраций продуктов окисления кумола представлены для трех концентраций катализатора в случае 2-этилгексаноата цинка, для двух концентраций катализатора в случае 2-этилгексаноата ртути и для одной концентрации катализатора в случае 2-этилгексаноата кадмия. Для корректного анализа логично было бы привести зависимости для одной концентрации катализатора.

4. Может ли распад промежуточного комплекса гидропероксид кумола – катализатор приводить напрямую к распаду катализатора?

5. Из рисунка 8 диссертации следует, что в ряду рассмотренных катализаторов наибольшей скоростью терморазложения характеризуется 2-

этилгексаноат кадмия, тогда как цинковая и ртутная формы катализаторов являются более устойчивыми. Насколько целесообразно предложение для промышленной реализации именно 2-этилгексаноата кадмия?

6. На странице 73 диссертации использовано неудачное выражение – катализатор «восстанавливается». Правильно было написать «катализатор восстанавливает свой химический состав».

Заключение о соответствии диссертации критериям, установленным Положением о присуждении ученых степеней

Соответствие диссертации п. 10 и п. 14 Положения о присуждении ученых степеней

Диссертация написана автором самостоятельно, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты, и свидетельствует о личном вкладе автора диссертации в науку.

В диссертации приводятся сведения о практическом использовании полученных автором научных результатов.

Предложенные автором в диссертации новые научно обоснованные решения аргументированы и оценены по сравнению с другими известными решениями.

В диссертации имеются ссылки на (со)авторов, источники заимствования материалов и отдельных результатов. Отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах, в которых изложены основные научные результаты диссертации.

В диссертации соискателем отмечается использование результатов научных работ, выполненных лично и в соавторстве, имеются ссылки на соавторов.

Оценка диссертации в соответствии с требованиями п. 9 Положения о присуждении ученых степеней

Диссертация Новикова Николая Александровича является законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании проведенного автором исследования изложено решение задачи установления наиболее вероятной кинетической схемы процесса окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы, механизма действия этих катализаторов и оценки перспектив использования их в промышленности.

Оппонируемая диссертационная работа обладает научной новизной и практической ценностью. По актуальности темы, объему и содержанию исследования данная работа соответствует критериям, которым должна

отвечать диссертация на соискание ученой степени кандидата наук, установленным «Положением о присуждении ученых степеней», утвержденным Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 №842 г., а ее автор, Новиков Николай Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент, ведущий научный сотрудник
НИЛ Материалы для водородной энергетики
и традиционной энергетики с низким углеродным
следом / сектор аккумулирования водорода
в жидком носителе Химического института
им. А.М. Бутлерова, Федеральное
государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования «Казанский (Приволжский)
федеральный университет» (420008, г. Казань,
ул. Кремлевская, д. 18), доцент, доктор химических наук,

Св. Егор Светлана Робертовна Егорова

Егорова Светлана Робертовна – доктор химических наук
по специальности 1.4.14. (02.00.15) Кинетика и катализ
(диплом: серия ДНД №012496, выдан 12.12.2018 г.),
доцент по специальности 1.4.14. (02.00.15) Кинетика и катализ,
тел.: 8-917-898-78-03, e-mail: Segorova@rambler.ru

Я, официальный оппонент, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Новикова Николая Александровича, и их дальнейшую обработку.

Св. Егор Светлана Робертовна Егорова

Подпись Егоровой Светланы Робертовны
заверяю

Ведущий документовед

Дата составления отзыва

08.12.2023



Вход. № 05-7837
« 11 » 12 2023г.
подпись