

Отзыв
официального оппонента
Хайруллиной Вероники Радиевны
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

Объектом исследования в оппонируемой работе стал процесс окисления кумола кислородом воздуха, являющийся первой стадией крупнотоннажного производства фенола и ацетона. Соискатель рассмотрел гомогенный катализ 2-этилгексаноатами металлов 12 группы (Zn, Cd, Hg) в качестве средства для регулирования таких технологических показателей процесса, как конверсия кумола, селективность и производительность. Здесь следует отметить, что если известен механизм процесса, то с помощью (макро)кинетического моделирования, основанного на этом механизме, открываются широкие возможности для подбора условий процесса, способных обеспечить требуемые значения технологических показателей. Поэтому в актуальности темы оппонируемой работы, нацеленной в рамках кинетического моделирования на установление возможного механизма окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы, объяснение их каталитических способностей и оценку перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола, не возникает сомнений. Наличие гранта РФФИ подтверждает это заключение.

Структура диссертационного исследования

Во **введении** обосновывается актуальность темы, при этом проводится анализ научной проблемы, осуществляется постановка цели диссертационного исследования, описываются необходимые для достижения цели задачи и приводятся все необходимые, согласно ГОСТ Р 7.0.11-2011, пункты введения.

Глава 1 представляет собой литературно-аналитический обзор, в котором обобщены сведения о получении полимеров и олигомеров, синтез которых начинается с фенола, о кумольном методе получения фенола и ацетона и о достижениях в области интенсификации окисления кумола молекулярным кислородом.

Глава 2 представляет собой экспериментальную часть, в которой приводятся исходные вещества и методики их получения и подготовки, оборудование, методики кинетических экспериментов, методики анализа получаемых в кинетических экспериментах реакционных смесей. В конце главы 2 диссертант отметил, что все экспериментальные данные получены не им, а соавторами публикаций Х.Э. Харлампида, Н.М. Нуруллиной, С.Н. Тунцевой, М.Н. Денисовой, и эти данные ему были необходимы для использования в качестве экспериментальной основы при решении обратных задач химической кинетики.

Глава 3 обобщает результаты решения поставленных задач. Сначала с помощью анализа чувствительности кинетической модели соискатель модифицирует составленную исходя из литературных предпосылок кинетическую схему процесса, исключая из нее реакции, которые не влияют на наблюдаемые экспериментальные зависимости, и получает таким образом наиболее вероятную кинетическую схему – фактически это механизм процесса, поскольку уровень детализации схемы включает в себя образование и функционирование промежуточных аддуктов «компонент реакционной системы + катализатор». Далее соискатель использует собственную кинетическую схему и кинетическую модель на ее основе для объяснения наблюдаемых экспериментально в окислении кумола каталитических способностей 2-этилгексаноатов металлов 12 группы и для оценки перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе задавая состав шихты.

В **заключении** соискатель приводит выводы, которые следуют из результатов исследования и соответствуют поставленной цели и решаемым задачам, и намечает перспективы развития научного направления.

Степень обоснованности научных положений и выводов

Научные положения и выводы представляются обоснованными. Диссертационное исследование строится вокруг кинетической схемы, которая была составлена, исходя из известных общепринятых литературных предпосылок, а затем модифицирована с помощью анализа чувствительности разработанной на ее основе модели. Модификация схемы представляется обоснованной. Например, из первоначальной схемы были исключены реакции распада аддукта «кумол – катализатор» на исходные реагенты (то есть аддукт является устойчивым соединением), отдельные реакции зарождения и продолжения цепи с участием промежуточных аддуктов и отдельные реакции обрыва цепи. Для решения обратных задач химической кинетики автор использует известный неявный метод численного решения

«жестких» систем дифференциальных уравнений (метод BDF 5-го порядка) и известный общепринятый метод оптимизации (метод прямого поиска нулевого порядка) и воспроизводимые экспериментальные данные, полученные классическими методами кинетического исследования процессов окисления углеводородов. Сопоставляются соответствующие погрешности измерений и погрешности вычислений. Анализ погрешностей однозначно свидетельствует в пользу автора.

Научная новизна и значимость для практики

В диссертационном исследовании предложена кинетическая схема окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы. Помимо традиционных реакций окисления кумола, схема включает в себя реакции образования промежуточных аддуктов из молекулярных компонентов реакционной смеси и молекул катализатора, реакции зарождения цепи с участием промежуточных аддуктов и молекулярные реакции с участием промежуточных аддуктов.

Определены температурные зависимости констант скоростей реакций предложенной кинетической схемы процесса. Таблицы 2 и 3, в которых обобщены данные по температурным зависимостям констант скоростей реакций, являются ценными справочными данными.

Предложенная соискателем схема в рамках кинетического моделирования позволила объяснить кинетические особенности процесса окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы и оценить возможность использования этих катализаторов в промышленном процессе.

Результаты диссертационного исследования вносят вклад в развитие теоретических представлений в области кинетики и катализа окисления ароматических углеводородов и могут быть использованы для интенсификации и оптимизации промышленного процесса окисления кумола. Результаты диссертационного исследования можно использовать в университетских курсах, полностью или частично посвященных кинетике и катализу химических реакций. Результаты также представляют интерес для учреждений, занимающихся научными исследованиями процессов окисления углеводородов.

Замечания по работе

1. На стр. 28 и 29 диссертации не указано, в какой области (кинетической или диффузионной) экспериментально проводили процесс окисления кумола. Отмечается, что начальная концентрация катализатора

составляла 3-7.5 ммоль/л. Поэтому также возникает вопрос: при всех ли начальных концентрациях катализатора соблюдался кинетический или диффузионный режим?

2. Отсутствует информация о возможности и необходимости дальнейшей модификации кинетической схемы. В частности, непонятно, почему при составлении даже исходной кинетической схемы не учтены реакции образования промежуточных аддуктов из катализаторов с радикалами?

3. Непонятна запись реакций (41) и (42) в кинетической схеме 1. Общеизвестно, что муравьиная кислота катализирует разложение пероксидов, предварительно диссоциировав на ионы.

4. Что представляет собой дезактивированный катализатор в реакции (44) кинетической схемы 1? Это каталитически неактивные феноляты металлов 12 группы?

5. Непонятно, почему каталитическую активность 2-этилгексаноатов металлов 12 группы в окислении кумола и разложении гидропероксида кумола оценивали при разных временах протекания процессов (рис. 6 и 7 диссертации)?

6. Непонятно, почему на отдельных иллюстрациях, относящихся к рис. 14 диссертации, приведены разные температуры вычислительных экспериментов?

7. Непонятна подпись оси ординат на рис. 22 диссертации.

8. В таблице 3 приведены те же интервалы неопределенности для значений предэкспоненциальных множителей и энергий активации, что и в таблице 2. После модификации исходной кинетической схемы интервалы неопределенности не поменялись?

Перечисленные замечания не уменьшают научной и практической значимости результатов диссертационного исследования и имеют непринципиальный характер.

Заключение

Решенная в диссертационной работе в рамках кинетического моделирования задача по установлению возможного механизма окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы (кинетической схемы), объяснению их каталитических способностей и оценке возможности использования этих катализаторов в промышленном процессе имеет важное значение для химической отрасли науки (пп. 1 и 2 паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ).

По результатам диссертационного исследования опубликовано 4 статьи в рецензируемых научных международных журналах и 5 тезисов докладов на российских конференциях. Результаты диссертационного исследования в полной мере представлены в публикациях.

Тема диссертационной работы актуальна, изложенный материал является цельным и логически обоснованным. Кинетическое исследование, лежащее в основе работы, проведено на высоком уровне.

Автореферат в целом воспроизводит основные результаты диссертации. Автореферат и диссертация оформлены в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Таким образом, по своей актуальности, научной новизне, научной и практической значимости, достоверности и обоснованности полученных результатов диссертация соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, а Новиков Николай Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (1.4.4. (02.00.04) Физическая химия),
доцент (1.4.4. (02.00.04) Физическая химия),
профессор кафедры физической химии и химической экологии
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»
(450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32; тел.: + 7 (347) 229-96-16,
+7 (347) 272-63-70, <https://uust.ru/>, e-mail: rector@uust.ru)

Тел.: 8-963-906-65-67, e-mail: veronika1979@yandex.ru

Даю согласие обработку персональных данных.

Хайруллина Вероника Радиевна

07.12.2023

Подпись Хайруллиной В.Р. заверяю
Ученый секретарь Ученого совета университета,
кандидат филологических наук, доцент



Ефименко Н.В.

Вход. № 05-4838
«11» 12 2023г.
подпись
[Handwritten signature]