

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
Нурмуродова Талъата Шухрат угли на тему «Закономерности
нестационарной и стационарной кинетики окисления кумола»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Процесс окисления кумола молекулярным кислородом до гидропероксида кумола – первая стадия производства фенола и ацетона – неоднократно исследовался с разных позиций, однако, общие концептуальные представления о регулировании скорости процесса через концентрацию кислорода в реакционной смеси, о промышленной реализации процесса с точки зрения оптимизации основных технологических и экономических критериев и о безопасном ведении процесса сформированы не были. В диссертации Нурмуродова Т.Ш. представлено решение этой проблемы с помощью моделирования нестационарной и стационарной кинетики процесса, что говорит об **актуальности темы исследования.**

Диссертационная работа изложена на 147 страницах, содержит 41 рисунок и 16 таблиц, состоит из введения, 4 глав, заключения и списка источников (174 наименования научных статей, монографий, патентов, интернет-ресурсов).

Во введении поставлена цель и задачи работы, описаны методология и методы исследования, раскрыта научная новизна работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, сформулированы теоретическая и практическая значимость работы, приведено обоснование достоверности научных положений и результатов работы, указан личный вклад автора, показано, в каких пунктах результаты работы соответствуют паспорту специальности, приведены сведения о структуре работы, ее апробации и публикациях по теме диссертации.

Глава 1 (Современное состояние исследований в области кинетики окисления кумола и моделирования кинетики химических процессов,

протекающих в промышленных условиях в нестационарном режиме) посвящена обзору литературы. В пункте 1.1 в хронологическом порядке изложены основные концепции и известные экспериментальные данные, на основе которых формировались представления о кинетике окисления алкилбензолов. В этом пункте также проведен краткий обзор исследований, направленных на выявление влияния химических и физических факторов на ускорение и подавление отдельных реакций в механизмах окисления углеводородов. В пункте 1.2 рассмотрены существующие модели кинетики окисления кумола. Пункт 1.3 подводит к цели и задачам диссертации, в нем формулируется тезис о том, что оптимизацию промышленно реализуемого процесса окисления кумола нужно проводить с точки зрения поиска компромисса между значениями конверсии кумола и селективности и, одновременно, с точки зрения минимума общегодовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола. Пункт 1.4 посвящен обзору программных пакетов, в которых могут быть реализованы модели кинетики химических процессов, протекающих в промышленных условиях. В пункте 1.5 изложен теоретический базис регулирования химических процессов, протекающих в промышленных условиях.

Глава 2 (Кинетика окисления кумола, протекающего в лабораторных условиях в нестационарном режиме) посвящена построению и верификации модели кинетики окисления кумола в лабораторном реакторе полупериодического действия (непрерывного по газовой фазе и периодического по жидкой фазе). В главе также решается задача корректного теоретического описания массопереноса кислорода из азото-кислородной смеси (газовой фазы) в жидкую фазу. Вопрос достаточности скорости этого массопереноса или ее недостаточности для полноценного окисления кумола, или, говоря более строгим научным языком, вопрос о том, в каком режиме протекает рассматриваемый процесс (кинетическом или диффузионном) – это центральный вопрос данной главы. Ответ на него ищется в серии вычислительных экспериментов на модели, описанных в данной главе. В результате устанавливается граница концентрации кислорода в азото-кислородной смеси, выше которой изменение объемной

скорости подачи кислорода в реактор не влияет на скорость окисления кумола.

Главу 3 условно можно разделить на две части. Первая часть главы 3 (Оптимизация окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме) посвящена построению и верификации модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в стационарном режиме. Данная модель была реализована в программном пакете Aspen HYSYS. Модель кинетики окисления кумола, представленная в главе 2, для этого не подходит, она слишком сложна для встройки в Aspen HYSYS, так как записана на основе радикально-цепного механизма. Вместо нее в Aspen HYSYS встраивается упрощенная модель кинетики окисления кумола, построенная на основе брутто-механизма процесса окисления кумола. Во второй части главы 3 представлены полученные на основе кинетического моделирования результаты оптимизации процесса окисления кумола с точки зрения поиска компромисса между значениями конверсии кумола и селективности и, одновременно, с точки зрения минимума обще годовых затрат на единицу производимого гидропероксида кумола (целевого продукта).

Глава 4 (Нестационарная кинетика окисления кумола в течение аварийных ситуаций) посвящена построению модели кинетики окисления кумола, протекающего в промышленных условиях в нестационарном режиме, и симуляции с помощью этой модели различных аварийных ситуаций. С помощью кинетической модели каждой аварийной ситуации поставлен в соответствие ранг опасности. Для наиболее опасных аварийных ситуаций предложены рекомендации по снижению рисков их возникновения.

Выводы по диссертационной работе приведены в **Заключении**. Выводы соответствуют результатам расчетов, проведенных с применением разработанных моделей кинетики. В **Заключении** также приведены перспективы продолжения исследования. **Достоверность результатов, научных положений и выводов диссертации подтверждается их согласованностью с экспериментальными данными (на этапе верификации моделей, то есть на этапе сопоставления результатов**

расчетов с результатами экспериментов) и их взаимной согласованностью (на этапах анализа результатов вычислительных экспериментов).

Общее впечатление от диссертации Нурмуродова Т.Ш. положительное, она хорошо структурирована, очередность решения задач корректна и понятна, порядок изложения результатов соответствует очередности решения задач.

Научная новизна работы довольно обширна и в целом заключается в том, что впервые проведено всестороннее моделирование нестационарной и стационарной кинетики окисления кумола, по результатам которого установлены константы скоростей отдельных реакций в кинетических схемах процесса (значения при отдельных температурах, температурные аррениусовские зависимости), получены концептуальные представления о регулировании скорости процесса через концентрацию кислорода в реакционной смеси, о промышленной реализации процесса с точки зрения оптимизации основных технологических и экономических критериев и о безопасном ведении процесса. То есть научная новизна полностью отвечает на вопросы, заданные целью и задачами диссертации.

Результаты исследования, полученные в рамках кинетического моделирования с позиций рассмотрения влияния скорости массопереноса кислорода из газовой в жидкую фазу на скорость окисления кумола, с позиций оптимизации основных технологических и экономических критериев процесса и с позиций безопасности протекания процесса, формируют всеобъемлющие концептуальные представления об окислении кумола (это **теоретическая значимость работы**) и могут выступать в качестве фундаментальной информации при проектировании новых и модернизации существующих производств гидропероксида кумола (это **практическая значимость работы**).

Диссертация по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, методам решения поставленных задач, полученным результатам, научным положениям соответствует п. 1 (Скорости элементарных и сложных химических превращений в

гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах) и п. 6 (Нестационарные химические превращения) паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Результаты работы обсуждались на всероссийских и международных научных конференциях в Москве, Казани, Нижнем Новгороде, Ярославле, Уфе, Стерлитамаке. Всего по теме диссертации опубликовано 10 тезисов докладов. Результаты работы представлены в 2 статьях в рецензируемых высокорейтинговых журналах *Chemical Engineering Journal* и *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. Публикации полностью передают содержание работы. Автореферат соответствует содержанию диссертации, воспроизводит этапы исследования, содержит достаточное количество данных в виде таблиц и рисунков. Оформление диссертации и автореферата выполнено в соответствии с ГОСТ Р 7.0.11-2011. Диссертационное исследование выполнено автором самостоятельно, начиная от сбора и анализа данных, приведенных в источниках, и заканчивая получением и анализом результатов и формулированием заключения. Диссертант описал участие каждого соавтора публикаций. Результаты работы будут интересны организациям, в которых выполняются исследования по процессам окисления углеводородов и ведутся дисциплины, связанные с кинетикой и катализом химических процессов.

По диссертации возникли **следующие вопросы и замечания.**

1. Модели кинетики окисления кумола, представленные в главах 2 и 3, основаны на разных кинетических схемах. Последняя модель не учитывает автокатализ – ускорение окисления кумола под действием радикалов, образующихся при распаде гидропероксида кумола. Можно ли такую модель считать адекватной и использовать ее для проведения вычислительных экспериментов?

2. Непонятно, почему в радикально-цепной кинетической схеме окисления кумола в главе 2 присутствует реакция (2.8), в которой гидропероксид кумола взаимодействует с алкоксильным радикалом, но отсутствует реакция, в которой гидропероксид кумола взаимодействует с гидроксильным радикалом?

3. Что в главе 4 понимается под термином «температурный режим»? Вероятнее всего, это температура внутри реактора. Но с толку сбивает то, что в главе 4 рассматривается изменение граничных условий реакторов и это может быть температура на входе в реактор или на стенке реактора. Очевидно, что для реакторов смешения непрерывного действия температуры на входе, на стенке и внутри реактора не равны друг другу. Используемый термин «температурный режим» не точен. Какая температура здесь имеется в виду?

4. В главе 2 и главах 3, 4 используются разные обозначения одних и тех же веществ. Например, для гидропероксида кумола: в главе 2 – ROOH, в главах 3, 4 – СНР.

5. Насколько корректно полагать, что в рассматриваемом в главе 2 реакторе удельная площадь поверхности пузырьков газовой фазы не меняется по высоте реактора? Очевидно, что при абсорбции кислорода реакционной смесью объем газовой фазы должен уменьшаться.

Незначительные грамматические и пунктуационные ошибки на страницах:

1. стр. 28 в первом абзаце отсутствует закрытая скобка в конце предложения «(инкрементальный алгоритм действия выходного сигнала регулятора.);»;

2. стр. 28 (во втором абзаце) и стр. 68 (в первом абзаце) отсутствуют запятые перед «соответственно»;

3. стр. 29 в последнем абзаце, наверно, правильней использование множественного числа в слове «является», поскольку относится к словосочетанию «хорошие результаты»;

4. стр. 62 в третьем пункте аналогичным образом ошибка в окончании глагола «кинетические закономерности ... свидетельствует».

Вышеперечисленные замечания носят рекомендательный характер и не снижают ценность диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа является научно-квалификационной работой, в которой решена важная для развития кинетики радикально-цепных химических процессов задача установления закономерностей влияния массопереноса кислорода на кинетику окисления кумола и границ

контролируемого и неконтролируемого протекания данного процесса в условиях его промышленной реализации при оптимальных технологических и экономических критериях. Диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. №842. Автор работы, Нурмуродов Талъят Шухрат угли, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

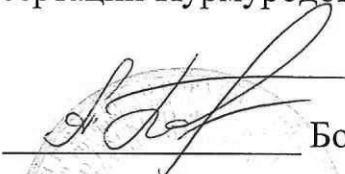
Официальный оппонент:

кандидат химических наук
(специальность 1.4.14. (02.00.15) Кинетика и катализ),
старший 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; тел.: +7 (843) 233-71-09,
<https://kpfu.ru>, e-mail: public.mail@kpfu.ru),
тел.: 8-917-265-98-52, e-mail: ger-avg91@mail.ru



Борецкая Августина Вадимовна

Даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Нурмуродова Талъята Шухрат угли, и их дальнейшую обработку.



Борецкая Августина Вадимовна

07.12.2023

Подпись Борецкой Августины Вадимовны заверяю

Ведущий документовед



Вход. № 05-4836
«11» 12 2023г.
подпись

