

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента, доцента, доктора химических наук Межуева Ярослава Олеговича на диссертационную работу Нурмуродова Тальата Шухрат угли «Закономерности нестационарной и стационарной кинетики окисления кумола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Окисление кумола относится к важнейшим процессам крупнотоннажной химической промышленности и лежит в основе получения фенола и ацетона. Образующаяся гидроперекись кумола также имеет самостоятельное значение в качестве инициатора радикальной полимеризации и эпоксидирующего агента. Хотя процесс окисления кумола стал предметом многих фундаментальных и прикладных исследований, они во многом носили частный характер, не уделяя внимания широкой совокупности факторов, определяющих влияние условий проведения реакции на выход гидроперекиси кумола, селективность реакции, технико-экономические аспекты и вопросы безопасности. С одной стороны, накоплено значительное количество экспериментальных данных по окислению кумола кислородом, с другой стороны, их количественная интерпретация остается важной и значимой до настоящего времени не вполне решенной проблемой. В этом отношении тема диссертации Нурмуродова Тальата Шухрат угли «Закономерности нестационарной и стационарной кинетики окисления кумола» является актуальной.

Диссертационная работа изложена на 147 страницах, содержит 41 рисунок и 16 таблиц, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка источников (174 ссылки).

Во введении отражена актуальность темы исследования и степень ее разработанности, цель работы, задачи работы, описана методология и методы исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, основные положения, выносимые на защиту, даны сведения о достоверности научных положений и результатов работы, апробации диссертации, количестве публикаций, структуре и объеме

работы. Отдельно отмечен личный вклад автора и соответствие диссертации паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

В первой главе дан краткий, но емкий анализ данных литературы по вопросам окисления кумола, адекватно отражающий уровень современных достижений в этой области и способствующий корректному формулированию цели диссертации и постановке ее задач.

Во второй главе рассмотрена кинетика окисления кумола в лабораторных условиях в нестационарном режиме, подробно описаны материалы и реагенты, а также методики проведения экспериментов. Рассмотрен механизм реакции и на его основе выведены основные кинетические уравнения. В рамках анализа полученной кинетической модели решена обратная задача химической кинетики, а также представлены результаты вычислительных симуляций для нестационарной модели лабораторного окисления кумола.

В третьей главе рассмотрена стационарная модель кинетики окисления кумола в промышленных условиях в рамках реализации вычислительных экспериментов. Проведены основанные на глубоком кинетическом анализе технико-экономические расчеты; дано обоснование оптимального числа реакторов в каскаде при производстве гидроперекиси кумола.

В четвертой главе проведен анализ факторов, способных приводить к выходу вырожденно-разветвленного процесса окисления кумола кислородом из стационарного режима, что в ряде случаев может способствовать развитию аварийных сценариев. С позиции химической кинетики обсуждаются причины возникновения аварийных ситуаций и возможные подходы к их предотвращению. Таким образом, получены ценные данные о производственной безопасности получения гидроперекиси кумола, верифицированные проведением соответствующих численных расчетов.

Диссертационная работа написана хорошим языком, содержит минимум опечаток и неточных формулировок, отличается целостным и комплексным подходом к решению производственных задач, связанных с реализацией окисления кумола кислородом, включая проведение глубоких технико-экономических изысканий и анализ факторов, обеспечивающих безопасность этого промышленно значимого процесса.

**Анализ содержания диссертации позволяет заключить, что научная новизна работы Нурмуродова Талъата Шухрат угли состоит в следующем:**

- установлено, что перенос кислорода из газовой в жидкую фазу является быстрой стадией, не влияющей на скорость окисления кумола; следовательно, скорость окисления кумола не зависит от объемной доли кислорода в газовой фазе, но закономерно увеличивается с увеличением объемной скорости подачи кислорода в реактор;

- показано, что оптимальным для достижения приемлемой конверсии и селективности при минимизации экономических затрат, является проведение окисления кумола в каскаде трех реакторов смешения непрерывного действия при температуре реакционной смеси 372К в каждом реакторе;

- показано, что фундаментальной причиной возникновения аварийных ситуаций при реализации окисления кумола кислородом в промышленности является переход к нестационарному течению реакции; установлено, что основными причинами перехода окисления кумола кислородом воздуха в нестационарный режим является прекращение отбора пара из колонны разделения, прекращение циркуляции непрореагировавшего кумола, прекращение сброса давления, а также отказ охлаждающей системы; при этом наименьший риск возникновения аварийных ситуаций наблюдается при отказе регулирующих клапанов на линии подачи воздуха, отказе подачи пара низкого давления в колонну разделения, отказе регулирующего клапана на линии отлива продукта из колонны разделения.

**Практическая значимость работы состоит в разработке комплексного подхода к оценке выхода целевого продукта, затрат, необходимых для его получения, и рисков перехода производственной схемы в аварийные режимы в условиях окисления кумола. Разработаны рекомендации, которые будут полезны для оптимизации производства гидроперекиси кумола, являющейся исходным продуктом в схемах промышленного получения важнейших продуктов крупнотоннажного органического синтеза – фенола и ацетона. С учетом отмеченного практическая значимость диссертации представляется бесспорной.**

Результаты диссертации будут представлять интерес для использования в работе следующих организаций: Казанский национальный

исследовательский технологический университет, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Ивановский государственный химико-технологический университет, Уфимский университет науки и технологий, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Уфимский институт химии РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ПАО «СИБУР Холдинг», – и других учреждений, деятельность которых связана с исследованием и практической реализацией процессов химической переработки углеводородного сырья.

Основное содержание диссертационной работы отражено в двух публикациях в высокорейтинговых журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, что соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Материалы, положенные в основу диссертации, прошли апробацию и обсуждались на конференциях различного уровня (опубликовано 10 тезисов докладов).

**Достоверность основных положений в диссертации не вызывает сомнений и подтверждается внутренней непротиворечивостью как отдельных полученных результатов, так и выводов в целом, а также использованием теоретических и экспериментальных методов, адекватных поставленным задачам.**

**По методологии, характеру использованных научных подходов, существу содержания работы и сформулированных выводов диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ в направлениях исследования 1 и 6.**

По диссертации Нурмуродова Талъата Шухрат угли можно сформулировать следующие замечания и рекомендации.

1. Хотя кинетическая модель окисления кумола, представленная в главе 2, является многопараметрической и потому аппроксимационно гибкой, воспроизведение экспериментальных значений текущих концентраций гидроперекиси кумола (рис. 2.3, стр. 49) является не вполне точным при значительной продолжительности реакции.

2. Не на всех зависимостях, содержащих экспериментальные данные, имеются планки погрешностей (рис. 2.3, рис. 2.7, рис. 3.2). К чести Автора,

оговаривается, что погрешность эксперимента составляет около 15% (стр. 66). Вместе с тем, указание погрешностей, например, на рис. 2.3 могло бы предотвратить возникновение вопроса, изложенного выше. Также графические зависимости на рис. 3.6, 3.7 и 3.8 могли бы быть построены математически более корректно. С другой стороны, в стремлении к математической строгости Автор приводит доказательство того, что найденное им решение дифференциального уравнения – верно путем подстановки решения в исходное дифференциальное уравнение и получения тождества (стр. 65), что кажется излишним. Данное замечание носит методический и рекомендательный характер.

3. В диссертации к зарождению цепи относят не только взаимодействие кислорода с кумолом, но и процессы распада гидроперекисей с образованием радикалов, которые, более удачно можно было бы назвать реакциями вырожденного разветвления цепи, так как гидроперекись кумола отсутствует в исходной реакционной системе (стр. 37). Это замечание носит характер рекомендации, относится к терминологии и не может повлиять на оценку содержания диссертации.

4. В представленной на стр. 37 кинетической схеме приведен ряд процессов обрыва цепи, связанных с рекомбинацией различных радикалов, близких по природе. Вместе с тем, известно, что процессы рекомбинации радикалов лимитируются диффузией и часто весьма мало чувствительны к их химической природе особенно при близких размерах.

Указанные замечания не снижают ценности диссертационной работы Нурмуродова Тальата Шухрат угли, которая выполнена на высоком научном уровне и оставляет положительное впечатление.

По совокупности актуальности, научной новизны и практической значимости диссертация Нурмуродова Тальата Шухрат угли «Закономерности нестационарной и стационарной кинетики окисления кумола», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи комплексного анализа кинетических закономерностей окисления кумола кислородом, имеющей существенное значение для развития фундаментальных и прикладных представлений о кинетике и

катализе в отрасли синтеза гидроперекисей прямым окислением углеводородов, и соответствует предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук критериям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 «О порядке присуждения ученых степеней» (с изменениями и дополнениями), а ее Автор – Нурмуродов Талъат Шухрат угли достоин присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

5 декабря 2023 года

Официальный оппонент:

доктор химических наук (1.4.7. (02.00.06) Высокомолекулярные соединения), доцент (1.4.7. (02.00.06) Высокомолекулярные соединения), заведующий кафедрой биоматериалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Телефон: 8-926-549-69-85 e-mail: valsorja@mail.ru

Межуев Ярослав Олегович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9. Тел.: + 7 (499) 978-86-60, <https://www.muctr.ru>, e-mail: [pochta@muctr.ru](mailto:pochta@muctr.ru)

Подпись доктора химических наук, доцента, заведующего кафедрой биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева Ярослава Олеговича Межуева

удостоверяю

Ученый секретарь  
РХТУ им. Д.И. Менделеева, д.т.н., проф.

Вход. № 05-4834  
«11» 12 2023  
подпись

6

