

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Багавеева Ильдара Маратовича

«Кинетика гомогенно-каталитического эпокси́дирования пропилена гидропероксидом кумола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность избранной темы

Эпокси́дирование пропилена гидропероксидом кумола является одним из промышленных способов получения оксида пропилена – ключевого сырья для производства полиуретанов, пропиленгликоля и поверхностно-активных веществ. Использование в качестве селективного окислителя гидропероксида кумола по сравнению с гидропероксидами *трет*-бутила и этилбензола позволяет, во-первых, регенерировать кумол, во-вторых, связать получение оксида пропилена с действующими производствами фенола и ацетона. Соискатель, в отличие от реализованной японской Sumitomo Chemical Company технологии «Propylene oxide by cumene» (POC), в рамках которой на стадии эпокси́дирования используется гетерогенный катализатор, в своей диссертационной работе обосновывает использование гомогенного катализатора. Подобный, но отличающийся способом приготовления, молибденовый катализатор используется в настоящее время в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола на ПАО «Нижнекамскнефтехим». В связи с тем, что кинетические закономерности гомогенно-каталитического эпокси́дирования пропилена гидропероксидом кумола являются недостаточно исследованными (отсутствуют модели, учитывающие радикально-цепной механизм процесса, не проведено масштабирование на промышленный уровень), **тема диссертационной работы является актуальной.**

Содержание диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 103 страницах, содержит 22 рисунка и 14 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка источников (124 ссылки).

Во введении отражена актуальность темы исследования и степень ее разработанности, цель работы, задачи, описаны методология и методы исследования, сформулированы научная новизна, теоретическая и практическая значимость диссертации, основные положения, выносимые на защиту, даны сведения о достоверности результатов, апробации, публикациях, структуре работы. Отмечен личный вклад автора и соответствие диссертации паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

В первой главе приведен обзор литературы по промышленным способам получения оксида пропилена, катализаторам и механизмам эпоксидирования, влиянию растворителей, а также по кинетическому моделированию. Анализ выполнен на хорошем уровне и позволил соискателю обоснованно сформулировать цель и задачи диссертации.

Во второй главе описаны исходные вещества, методика синтеза гомогенного молибденового катализатора путем растворения металлического молибдена в смеси оксида кумола и изопропилового спирта, экспериментальная установка на базе реактора смешения периодического действия, процедура проведения кинетических исследований и методики анализа реакционной смеси и каталитических систем.

В третьей главе приведены результаты экспериментов по оптимизации условий синтеза катализатора и процесса эпоксидирования (температура, соотношение реагентов, концентрация катализатора), позволившие достичь конверсии гидропероксида кумола ~94% при селективности по оксиду пропилена ~84% (из расчета на гидропероксид кумола). Кинетическое моделирование процесса

последовательно выполнено диссертантом на двух уровнях описания, вначале радикально-цепном, а на финишной стадии – формально-кинетическом.

Следует отметить, что первоначальная радикально-цепная схема элементарных реакций (включающая набор из 17 некаталитических и такого же количества каталитических реакций) построена диссертантом с учетом как литературных данных, так и качественного анализа продуктов реакции в собственных экспериментах (2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола). На следующем этапе работы с помощью решения обратной кинетической задачи и анализа чувствительности кинетической модели диссертант осуществил редукцию схемы до минимально значимого набора из 12 реакций, включающего каталитические реакции зарождения цепи из гидропероксида кумола, каталитические реакции продолжения цепи из кумилоксильного и кумилпероксильного радикалов, некаталитический обрыв цепи и отдельные молекулярные реакции.

На завершающем этапе исследований, для использования в промышленных симуляторах (Aspen HYSYS), диссертант, базируясь на литературных и собственных экспериментальных данных, дополнительно создает кинетическую модель, основанную на формально-кинетической схеме из 9 брутто-реакций. Данная модель положена диссертантом в основу расчета каскада из трех реакторов идеального смешения непрерывного действия, соответствующих промышленному реакторному узлу эпоксицирования пропилена гидропероксидом этилбензола на ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Диссертационная работа написана хорошим языком, отличается целостным и комплексным подходом к решению задач, связанных с выявлением кинетических закономерностей эпоксицирования пропилена и их трансляцией на уровень промышленного технологического процесса.

Новизна исследования и полученных результатов

Анализ содержания диссертации позволяет заключить, что научная новизна работы Багавеева Ильдара Маратовича состоит в следующем:

- построена и параметризована по экспериментальным данным кинетическая модель эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии гомогенного молибденового катализатора и изопропилового спирта, включающая радикально-цепные стадии: зарождения, продолжения и обрыва цепи, – а также молекулярные превращения; на основе анализа чувствительности модели и интервалов неопределенности ее параметров проведена редукция исходной кинетической схемы, установлен минимальный набор реакций, адекватно описывающих экспериментальную кинетику;

- предложена формально-кинетическая схема процесса (9 брутто-реакций) и соответствующая кинетическая модель, пригодная для использования в универсальных программах моделирования (Aspen HYSYS);

- выполнено масштабирование процесса на каскад промышленных реакторов смешения.

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и результатов

Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и результатов диссертационной работы обеспечивается применением надежных и апробированных теоретических и экспериментальных методов химической кинетики. Кинетические модели строились на основе закона действующих масс; прямые кинетические задачи в силу жесткости систем дифференциальных уравнений решались неявным методом BDF 5-го порядка, хорошо зарекомендовавшим себя для решения прямых кинетических задач в области радикально-цепных химических процессов. Для решения обратных задач использовалась минимизация функционала расхождения расчетных и экспериментальных данных методом

прямого поиска нулевого порядка (этот метод сейчас фактически общепринят как эталонный). Экспериментальная база получена с помощью комплекса взаимодополняющих аналитических методик (газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке с полярной фазой, йодометрическое титрование для гидропероксида кумола, ванадатометрия для контроля содержания молибдена в катализаторном растворе). Вычислительные кинетические эксперименты реализованы в современном программном обеспечении Wolfram Mathematica, а моделирование промышленного процесса выполнено в симуляторе Aspen HYSYS, являющимся передовым и наиболее востребованным в мире программным продуктом для технологического моделирования. Достоверность результатов напрямую подтверждена удовлетворительным согласованием результатов вычислительных экспериментов с полученными экспериментальными данными.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертанта

Научная и практическая значимость выводов и рекомендаций диссертационного исследования определяется их вкладом в теорию и технологию гомогенно-каталитического эпоксицирования олефинов. Предложенная детальная кинетическая схема, охватывающая радикально-цепные стадии (зарождение, продолжение и обрыв цепи) и молекулярные превращения при эпоксицировании пропилена гидропероксидом кумола с участием гомогенного молибденсодержащего катализатора и изопропилового спирта, носит универсальный характер и может быть перенесена на родственные системы эпоксицирования других олефинов органическими гидропероксидами под действием соединений молибдена. Зависимости показателей процесса от присутствия изопропилового спирта в реакционной среде раскрывают общие принципы влияния спиртовых добавок и могут

целенаправленно применяться при создании и оптимизации других каталитических композиций, включающих спирты.

С прикладной точки зрения, построенные кинетические модели гомогенного эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола создают надежную научную основу для проектирования и совершенствования промышленной технологии оксида пропилена. Кроме того, они служат отправным фундаментом для разработки кинетических описаний процессов получения эпексидов из иных олефинов (в частности, октена-1 и стирола) с использованием различных по строению гидропероксидов и молибденовых катализаторов. Следует также отметить, что разработанные кинетические модели могут быть использованы при реконструкции действующих производств фенола и ацетона с целью их интеграции в процесс совместного получения оксида пропилена, фенола и ацетона.

Результаты диссертации могут представлять интерес для использования в работе организаций, специализирующихся на фундаментальных и прикладных исследованиях в области кинетики гомогенно-каталитических и гетерогенно-каталитических радикально-цепных процессов: Казанский национальный исследовательский технологический университет, Ярославский государственный технический университет, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Ивановский государственный химико-технологический университет, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Уфимский университет науки и технологий, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Уфимский институт химии РАН, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ПАО «СИБУР Холдинг».

Диссертационная работа логично структурирована. Оформление работы соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011, предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Основное содержание диссертационной работы отражено в 3 публикациях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России. Материалы, положенные в основу диссертации, прошли апробацию и обсуждались на конференциях различного уровня (опубликовано 6 тезисов докладов).

По методологии, характеру использованных научных подходов, существу содержания работы и сформулированных выводов диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ в областях, 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».

Автореферат по форме, содержанию и оформлению соответствует требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011. Содержание автореферата соответствует изложенным материалам в тексте диссертации.

По диссертации Багавеева Ильдара Маратовича можно сформулировать следующие **замечания и рекомендации**:

1. В главе «Литературно-аналитический обзор» автору следовало больше внимания уделить механизму эпексидирования олефинов гидропероксидами.

2. Для получения свода экспериментальных кинетических данных по эпексидированию автор детально исследует влияние различных условий на показатели процесса. Однако им экспериментально не обоснован выбор растворителя.

3. Из работы не ясно почему при введении спирта в количествах более 1 моль на 1 моль гидропероксида наблюдается преобладание ингибирования процесса эпексидирования гидропероксидом кумола. С чем связан этот процесс?

4. Вызывает вопросы точность эксперимента. В некоторых таблицах выход, конверсия и селективность указаны с точностью до десятых, в других – до сотых.

5. Необходимо аккуратнее относиться к термину «оптимальные условия». Нахождение оптимума предполагает определённое построение экспериментальных исследований и последующее решение задачи по оптимизации.

6. На рисунке 33 видно, что при температуре 323 К расчётные данные хорошо описывают экспериментальные данные по расходованию гидропероксида кумола (а) и накоплению оксида пропилена (е), однако при повышении температуры до 363 К наблюдается значительное расхождение эксперимента и расчёта. Как это можно объяснить?

7. В работе следовало бы представить количественную оценку адекватности предложенной кинетической схемы процесса экспериментальным данным.

Перечисленные выше замечания не являются принципиальными и в определенной части носят рекомендательный характер.

По совокупности актуальности, научной новизны, теоретической и практической значимости диссертация Багавеева Ильдара Маратовича «Кинетика гомогенно-каталитического эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола» является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение актуальной научной задачи комплексного кинетического анализа процесса эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола, имеющей существенное значение для развития фундаментальных и прикладных представлений о кинетике и катализе в области синтеза оксидов олефинов. Диссертация 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», а ее автор – Багавеев Ильдар Маратович – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

доктор химических наук (2.6.10. (05.17.04) Технология органических веществ),
доцент (2.6.10. (05.17.04) Технология органических веществ), профессор ка-
федры «Биотехнология и фармацевтический инжиниринг» ФГБОУ ВО «Ярослав-
ский государственный технический университет»,
Тел.: 8-903-646-7814, e-mail: kurganovaea@ystu.ru

Курганова Екатерина Анатольевна

« 5 » июня 2026 г.

Подпись профессора Кургановой Е.А. заверяю
первый проректор ЯГТУ



Наумов Денис Владимирович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет». Адрес: 150023, г. Ярославль, Московский проспект, д. 88. Тел.: 8 (4852) 40-21-99, <https://www.ystu.ru>, e-mail: info@ystu.ru