

Отзыв официального оппонента на диссертационную работу
Багавеева Ильдара Маратовича на тему «Кинетика гомогенно-каталитического
эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола», представленную на
соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Оксид пропилена – крупнотоннажный продукт, используемый для получения полиуретанов, пропиленгликоля и других веществ. Среди промышленных способов его получения наиболее перспективным с экологической и экономической точек зрения является эпоксидирование пропилена гидропероксидом кумола. Однако системные эмпирические и теоретические кинетические закономерности этого процесса, особенно с участием гомогенных молибденовых катализаторов и в присутствии изопропилового спирта как растворителя, на момент постановки цели и задач этой работы отсутствовали. Диссертация Багавеева И.М. направлена на решение этой задачи, что определяет ее **актуальность**.

Диссертационная работа изложена на 103 страницах, содержит 22 рисунка и 14 таблиц, состоит из введения, 3 глав, заключения и списка источников (124 наименования).

Во введении сформулированы цель и задачи работы, обоснована актуальность, раскрыты научная новизна, теоретическая и практическая значимость, описаны методы и методология, положения, выносимые на защиту, а также достоверность результатов и личный вклад автора. Приведены сведения о публикациях и апробации результатов работы.

Глава 1 посвящена обзору литературы по тематике диссертационного исследования. Проанализированы основные промышленные процессы получения оксида пропилена (хлоргидринный, гидропероксидный, пероксидный). Описаны катализаторы эпоксидирования (особое внимание

уделено молибденсодержащим), а также механизмы эпексидирования и влияние растворителей (в частности, изопрпилового спирта). Проанализированы имеющиеся литературные данные в кинетическом моделировании. Показано, что для процесса с участием гидропероксида кумола отсутствуют работы по кинетическому моделированию, учитывающему радикально-цепной характер. Обзор завершается постановкой цели и задач диссертации.

Глава 2 (Экспериментальная часть) содержит подробное описание исходных веществ, методики проведения эпексидирования в реакторе смешения, синтеза молибденового катализатора и методов анализа (иодометрическое титрование, газовая хроматография, ванадатометрия).

Глава 3 (Результаты и их обсуждение) состоит из трех частей. В первой – представлены экспериментальные данные по оптимизации условий эпексидирования: при молярном соотношении спирт : гидропероксид кумола = 1:1, концентрации молибдена $5 \cdot 10^{-4}$ г-ат/моль гидропероксида кумола, молярном соотношении пропилен : гидропероксид кумола = 6:1, и температуре процесса 388 К достигается конверсия гидропероксида ~ 94%, с селективностью по оксиду пропилену ~ 84%.

Во второй части построена радикально-цепная кинетическая схема некаталитического и каталитического процесса (17 некаталитических радикально-цепных реакций зарождения, продолжения и обрыва цепи и молекулярных реакций, а также 51 каталитическая реакция). После редукции (с использованием метода Хука-Дживса и анализа интервалов неопределенности) схема сокращена до 12 реакций. Показано, что ключевую роль играют каталитические реакции зарождения цепи из гидропероксида кумола, каталитические реакции продолжения цепи из кумилокисильного и кумилпероксильного радикалов, а также некаталитические реакции обрыва цепи. Модель адекватно описывает кинетические кривые при температурах 323-363 К.

В третьей части для моделирования в промышленных условиях (каскад трех реакторов смешения) предложена формально-кинетическая схема из 9 брутто-реакций, включающая образование оксида пропилена, распад гидропероксида и пероксида дикумила, а также получение 2-(1-метил-1-фенилэтил)фенола и (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола. Кинетическая модель реализована в программе технологического моделирования Aspen HYSYS. Показано, что конверсия гидропероксида кумола в каскаде достигает 95%, что сопоставимо с промышленным процессом эпоксидирования пропилена гидропероксидом этилбензола.

Выводы диссертации соответствуют полученным результатам, в заключении также намечены перспективы продолжения исследования. **Достоверность результатов, научных положений и выводов диссертации подтверждается их согласованностью с экспериментальными данными (на этапе верификации моделей) и их взаимной согласованностью (на этапах анализа результатов вычислительных экспериментов).**

Общее впечатление о диссертации положительное: работа логично структурирована, задачи решаются последовательно, изложение результатов четкое и обоснованное.

Научная новизна работы довольно обширна и в целом заключается в том, что впервые построена и параметризована по экспериментальным данным кинетическая модель эпоксидирования пропилена гидропероксидом кумола в присутствии молибденсодержащего катализатора и изопропилового спирта. На основе анализа чувствительности установлена редуцированная радикально-цепная схема процесса, включающая ключевые каталитические и некаталитические стадии. Предложена и верифицирована формально-кинетическая схема, позволившая адекватно описать процесс на промышленном

уровне. То есть научная новизна полностью отвечает на вопросы, заданные целью и задачами диссертации.

Теоретическая значимость работы состоит в установлении кинетических закономерностей эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола, включая роль радикально-цепных стадий и влияние изопропилового спирта. Предложенные кинетические схемы могут быть распространены на другие процессы эпексидирования олефинов органическими гидропероксидами в присутствии соединений молибдена.

Практическая значимость заключается в том, что созданные кинетические модели могут служить научным базисом для проектирования и оптимизации промышленных производств оксида пропилена, а также для модернизации действующих производств фенола и ацетона с интеграцией стадии эпексидирования.

Диссертация по своей актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, методам решения поставленных задач, полученным результатам и научным положениям соответствует пунктам 1 (Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах) и 2 (Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений) паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Результаты работы докладывались на всероссийских и международных конференциях в Уфе, Ярославле, Казани. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, и 6 публикаций в сборниках материалов конференций. Автореферат соответствует содержанию диссертации, полностью отражает основные этапы и

результаты исследования. 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 эпоксидирования олефинов, ведутся разработки катализаторов на основе соединений молибдена и проектируются производства оксида пропилена.

К работе имеется ряд вопросов:

1. Модель на основе радикально-цепной схемы валидирована до 363 К, а оптимальная промышленная температура – 388 К. При этом в работе показано (рис. 3.6), что формально-кинетическая модель хорошо работает при 388 К для сниженной начальной концентрации гидроперекиси кумола. Насколько корректно экстраполировать радикально-цепную модель на область 388 К для исходных концентраций?
2. В работе показано, что эквимолярное соотношение изопропилового спирта и гидроперекиси кумола является оптимальным. При этом спирт одновременно выступает как растворитель, как компонент катализаторного раствора (при синтезе катализатора) и как реагент в побочной реакции (17) с образованием (1-изопропокси-1-метилэтил)бензола. Каким образом был установлен вклад каждого из этих факторов в повышение конверсии и селективности? Проводились ли контрольные опыты с другим инертным растворителем?
3. В табл. 3.2 показано, что при повышении температуры синтеза катализатора с 323 до 343 К конверсия молибдена возрастает с 14.2% до 66.2%. При этом раствор при 343 К окрашивается в синий цвет

- (молибденовая синь). Является ли образование молибденовой сини необходимым условием высокой каталитической активности (табл. 3.3)? Как контролируется воспроизводимость состава и активности катализатора от синтеза к синтезу, учитывая, что точный состав катализатора неизвестен?
4. В экспериментах (п. 2.3) процесс вели от 1 до 4.5 часов. Известно, что гомогенные молибденовые катализаторы склонны к дезактивации (гидролиз, осаждение, образование неактивных димеров, как показано на рис. 1.12). Наблюдалось ли снижение каталитической активности при длительном проведении процесса? Учтена ли в модели возможная дезактивация катализатора (например, введение дополнительной реакции катализатора с продуктами)?
 5. В схеме присутствуют реакции с участием кислорода (образование при разложении α -метилстирола, реакция (13) обрыва цепи). Известно, что кислород может ингибировать радикально-цепные процессы или, наоборот, участвовать в них. Контролировалось ли содержание растворенного кислорода в реакционной смеси перед началом эксперимента? Учитывалась ли в модели возможность реакций с участием кислорода как радикала?

Заключение

Диссертационное исследование Багавеева И.М. представляет собой цельный и законченный научно-квалификационный труд, в котором решена задача, актуальная и существенная для кинетики и катализа процессов эпексидирования олефинов – раскрыты кинетические особенности гомогенно-каталитического эпексидирования пропилена гидропероксидом кумола на разных масштабах (масштаб элементарных реакций и масштаб промышленного процесса). Совокупность полученных результатов, их теоретическая

обоснованность и практическая направленность позволяют заключить, что работа полностью удовлетворяет требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. Автор работы, Багавеев Ильдар Маратович, 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),

младший 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.: 8-917-279-12-62, e-mail: AIlaskin@kpfu.ru

Ласкин Артем Игоревич

Даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Багавеева Ильдара Маратовича, и их дальнейшую обработку.

Ласкин Артем Игоревич

09.06.2026



7

ПОДПИСЬ
И. И. Ласкина
Документовед
Терехина И.И.

Вход. № 05-9023
« 10 » 06 20 26 г.
подпись