

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шуткиной Ольги Викторовны "Гидроалкилирование бензола ацетоном на бифункциональных катализаторах", представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.15 – кинетика и катализ и 02.00.13 – нефтехимия

Фенол является исходным сырьем для получения традиционных пластиков и синтетических волокон. Его производство имеет непрерывную тенденцию к росту. Основным источником его получения является процесс, созданный в 40-х годах Сергеевым и др., который основан на разложении перекиси кумола на фенол и ацетон. За эти годы основные изменения и совершенствования коснулись первой стадии получения кумола – алкилирования бензола пропиленом. Решены вопросы повышения производительности, коррозии, сточных вод и экологии.

Узким моментом процесса по экономическим и экологическим показателям является получение пропилена. Как известно, он получается наряду с этиленом по технологии ЭП пиролизом легких бензиновых фракций при 1000 °С с последующей криогенной ректификацией и каталитической очисткой от ацетиленов. Процесс характеризуется высокой энерго- и металлоемкостью, большим количеством вредных отходов и приемлем только для больших мощностей. Другим недостатком процесса является образование ацетона, потребность в котором, в отличие от фенола, резко снизилась. Прямое получение фенола путем окисления бензола, например, закисью азота не было реализовано по многим экономическим и технологическим причинам.

Диссертантом предлагается новый способ получения кумола, где вместо дефицитного пропилена используется ацетон, который как бы циркулирует в ходе процесса. Тем самым отпадает необходимость в пропилене, а значит дорогостоящем и экономически небезупречном производстве ЭП. В связи с этим *актуальность* диссертационной работы Шуткиной О.В. сомнений не вызывает.

*Научная новизна.* Впервые разработаны научные основы оригинального процесса гидроалкилирования бензола ацетоном, включая подбор полифункциональных систем, механизма основной и побочных реакций, кинетики, установления параметров процесса и пр.

*Практическая значимость* заключается в создании процесса получения кумола, не нуждающемся в дефицитном пропилене: используется легко транспортируемый и широкодоступный ацетон. Благодаря этому открываются возможности строительства указанного производства любой мощности и в любой точке и не обязательно в структуре действующего производства. Весьма важно, что этот процесс относится к универсальным и в зависимости от конъюнктуры наряду с фенолом можно получать пропилен (для полипропилена), изопропанол, диизопропиловый эфир (экологическая добавка в бензины) и прочие продукты из дешевого ацетона.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, основных результатов и выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Диссертация изложена на 116 страницах, включает 51 рисунок и 21 таблицу. Материалы диссертации опубликованы в 13 печатных работах, включая 1 патент, и доложены на 10 конференциях.

Во введении показана актуальность работы, сформулированы ее цели. Литературный обзор состоит из трех разделов. Первый посвящен катализаторам гидроалкилирования бензола ацетоном и их свойствам. В остальных разделах говорится о гидрировании ацетона до изопропанола и алкилировании им бензола. Особое внимание уделено катализаторам, механизму и влиянию условий процессов. В экспериментальной части дано описание методик приготовления катализаторов, их исследования, приведена технологическая схема гидроалкилирования. Поражает большое количество приготовленных и испытанных катализаторов, а также разнообразие физико-химических методов их исследования, в числе которых низкотемпературная адсорбция азота, РФА, ПЭМ, СЭМ, термопрограммированное восстановление водородом и др. Все это наряду с другими показателями подтверждает *достоверность* полученных результатов.

Глава «обсуждение результатов» посвящена поиску гидрирующего и алкилирующего компонентов системы, их расположению в реакторе, выбору условий процесса, установлению путей протекания основной и побочных реакций, исследованию кинетики процесса. Установлено влияние природы металла и носителя на процесс. Предложен доступный и в то же время эффективный катализатор в виде меди, нанесенной на силикагель, который обеспечивает высокий выход по целевому продукту. Весьма важно, что в случае необходимости на этой же установке можно получать с таким же выходом дефицитный изопропанол. В настоящее время его получают сульфированием

пропилена с последующим омылением. Несомненно, что новый процесс будет более экологичным и низкзатратным за счет дешевого ацетона.

Считаю, что диссертантом созданы научные основы нового, весьма эффективного процесса получения востребованного кумола и других ценных продуктов из дешевого сырья, коим является ацетон.

По работе можно сделать следующие замечания:

1. В качестве характеристики активности катализаторов фигурируют выход и селективность образования продуктов, а не скорость реакции или производительность. К сожалению, эти характеристики не приведены в работе.
2. Полученный кумол следовало проверить на распад фенол-ацетон. Микропримеси, в частности, *n*-пропилбензол, ингибируют образование перекиси, а, следовательно, и ее распад.
3. Желательно было бы проверить возврат диизопропилбензолов в реактор, т.к. они не находят применения.
4. Иногда нарушается единство терминологии: молекулярные сита-цеолиты (с.30), кумол-изопропилбензол. Образование этилбензола и толуола из кумола следовало называть фрагментацией или крекингом, а не диспропорционированием.

Указанные недостатки носят частный характер и не затрагивают основных результатов и выводов автора, не отражаются на главных достоинствах работы, ее актуальности, новизне, практической значимости и достоверности полученных результатов.

Автореферат и опубликованные работы соответствуют содержанию диссертации и достаточно полно отражают его.

Таким образом, диссертация Шуткиной О.В. является новым систематическим исследованием, направленным на решение актуальной задачи – создание эффективных малоэнергоемких экологически чистых технологий с использованием доступного альтернативного сырья.

Считаю, что представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, то есть является научно-квалификационной работой в области кинетики и катализа и нефтехимии, в которой *решена задача* по разработке

одностадийного способа получения кумола восстановительным алкилированием бензола ацетоном и создан высокоэффективный бифункциональный катализатор для данного процесса. Автор работы – Шуткина Ольга Викторовна – заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальностям 02.00.15 – кинетика и катализ и 02.00.13 – нефтехимия.

Официальный оппонент,  
профессор, доктор технических наук,  
главный научный сотрудник  
ФГБУН Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

Мортиков Е.С.

Подпись проф., д.т.н. Мортикова Е.С. подтверждаю:

Ученый секретарь ИОХ РАН  
к.х.н.



И. К. Коршевец

02.06.2014г