

УТВЕРЖДАЮ

Директор Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук

академик А.А. Берлин

"4" июня 2014 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации – Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук – на диссертационную работу 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

Диссертационная работа Шуткиной Ольги Викторовны посвящена разработке каталитической системы, использование которой явилось бы важным фактором в оптимизации процесса производства фенола кумольным методом. Как известно, в этом процессе в качестве второго продукта образуется ацетон, потребность в котором существенно ниже, чем в феноле. В результате, при наращивании производства фенола пропорционально возрастает нагрузка ацетона, который в отсутствие адекватного потребления становится побочным нереализуемым продуктом. Вовлечение его в цикл основного производства в качестве альтернативного алкилирующего агента является актуальной задачей для промышленности нефтехимического синтеза. С этой точки зрения следует признать весьма правомерным отнесение рассматриваемой работы к специальности 02.00.13 – нефтехимия.

Основным содержанием работы является подбор компонентов бинарной каталитической системы (по сути – двойного каталитического слоя), позволяющей провести в одном реакторе последовательно процессы гидрирования ацетона и алкилирования бензола. Подбор и оптимизация этой системы осуществляются на основе анализа кинетических закономерностей сложного многомаршрутного процесса, что подтверждает правомерность представления данной работы к защите и по специальности 02.00.15 – кинетика и катализ.

Прежде чем перейти к детальному рассмотрению диссертационной работы по существу, следует подчеркнуть успешность проведенного исследования с точки зрения получения искомого практического результата – автором предложена эффективная каталитическая система и оптимизированы условия ее работы, что позволило достигнуть показателей целевого процесса, дающих возможность говорить о перспективности его практической реализации.

Указанные обстоятельства определяют **актуальность** диссертационного исследования О.В. Шуткиной.

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (три раздела), экспериментальной части и шести разделов, в которых изложены результаты и их обсуждение. Работа завершается формулировкой основных результатов и выводов и списком цитируемой литературы (насчитывает 116 ссылок). Во введении автор говорит об актуальности выбранной темы, формулирует цель и задачи диссертационной работы, а также положения, составляющие научную новизну, практическую значимость результатов и выносимые на защиту.

В обзоре литературы рассматривается три основных вопроса, каждому из которых посвящен свой раздел: одностадийное гидроалкилирование бензола ацетоном, гидрирование ацетона до изопропанола и алкилирование бензола изопропанолом. Для дальнейшей работы особую ценность представляют второй и третий разделы, т.к. именно оптимизация каждой из последовательных стадий синтеза – гидрирование ацетона до изопропанола и алкилирование бензола изопропанолом – и соединение двух функций в комбинированной каталитической системе лежат в основе стратегии достижения поставленной цели.

Следует положительно отметить подробный характер обзора, анализ как патентной литературы, так и научной периодики. По этой части работы имеется несколько замечаний:

1. при указании выходов целевого продукта на различных катализаторах бывает трудно понять, что они означают – оптимальные величины, или же данные, полученные при фиксированных условиях;

2. вызывает вопросы схема реакции ("механизм"), представленная на стр. 21:

(а) в чем причина несоблюдения баланса в стадиях (3) и (4)?

(б) в чем отличие поверхностных соединений, имеющих одинаковую стехиометрию, но разному обозначенных – $Z_aCH_3COCH_3$ и $Z_a(CH_3)_2CO$ – и превращающихся друг в друга?

3. хотя таблица 2.5 названа "Сравнение активности ...", непонятно, как эти данные характеризуют именно активность сравниваемых катализаторов, поскольку в ней приведены данные, полученные только при 100%-ной конверсии реагента при одном времени контакта.

В Экспериментальной части изложены характеристики исходных материалов и реагентов, методики приготовления исследуемых образцов, их исследования различными физико-химическими методами и проведения каталитического эксперимента. По этому разделу имеется несколько вопросов и замечаний.

1. Раздел 3.4.2 "Проведение каталитического эксперимента" заканчивается фразой: "Точность эксперимента составляла 5 отн. %" (стр. 50). Непонятно, к чему относится эта цифра, т.к. "эксперимент" включает ряд составляющих, в т.ч. анализ жидкой и газовой (паровой) фазы, а в этом случае при анализе суммарной погрешности следует особо оговаривать вопросы, связанные с полнотой и представительностью анализа и материальным балансом.

2. Анализы методами жидкостной хроматографии (ЖХ) и хромато-масс-спектрометрии проводили по-видимому, в разных условиях и, что самое главное, на различных колонках. В работе не сказано, каким образом сопоставлялись эти данные для идентификации продуктов.

В целом же, высококвалифицированное и, что особенно важно, целенаправленное применение **комплекса современных методов** исследования катализаторов и каталитических процессов, таких как (элементный и рентгенофазовый анализ, хроматомасс-спектрометрия, термический анализ и температурно-программируемое восстановление) в немалой степени способствовало успешному решению конкретных задач, поставлены в диссертационной работе О.В. Шуткиной.

Изложение результатов и их обсуждение ведется в рамках описания кинетических особенностей суммарной целевой реакции и последовательности образования промежуточных и конечных продуктов по целевому и побочным маршрутам. Для ключевых продуктов определен его "кинетический тип" по двум признакам – является он первичным или вторичным, а также стабильным или претерпевает последовательные превращения (нестабильный продукт). На основании такой классификации построена схема процесса, в рамках которой ведется дальнейшая работа по созданию эффективной каталитической системы. По каждой из основных стадий процесса, перечисленных выше, проведено подробное изучение потенциально работоспособных катализаторов с варьированием их качественного и количественного составов и анализом факторов, повышающих и понижающих их эффективность.

Основной материал работы связан с подбором оптимальных компонентов комбиниро-

ванной каталитической системы – гидрирующего и алкилирующего. В качестве первого исследованы системы, содержащие металлы VIII группы (Ni, Pt, Ru) и медь (нанесенную на различные носители, а также – на основе хромита меди). Автором получены данные, позволяющие утверждать, что медь-содержащие системы являются достаточно активными и наиболее селективными в гидрировании ацетона до изопропанола, причем на них не протекает гидрирование бензола, что важно при одновременной подаче в реактор одновременно трех реагентов – ацетона, бензола и водорода. Изучено также влияние промоторов на поведение нанесенного медь-содержащего катализатора и показано, что немодифицированный катализатор Cu/SiO₂ является оптимальным.

В следующем разделе подробно описан подбор второго – алкилирующего – компонента каталитической системы; в качестве материалов-кандидатов рассматривались цеолиты различных структурных типов. Главными критериями эффективности в данном случае являлись селективность по кумолу и стабильность работы во времени.

На основании полученных данных о каталитических свойствах отдельных компонентов в отдельных реакциях определены оптимальные составляющие каталитической системы и способ их расположения в реакторе для максимально эффективного протекания суммарного процесса превращения ацетона и бензола в кумол. Иными словами, диссертация является примером такого типа работ, где не исследуется механизм реакции на эффективном катализаторе для построения обоснованной кинетической схемы и некоторого улучшения показателей процесса, но осуществляется конструирование каталитической системы на основе представлений о последовательности протекающих превращений.

Общий итог работы подводится в разделе "Основные результаты и выводы".

К наиболее интересным и важным в научном и практическом плане результатам, полученным автором диссертации, можно отнести следующие:

1. На основании кинетических и физико-химических исследований автором надежно установлена последовательность промежуточных продуктов и превращений, приводящая к образованию кумола и диизопропилбензолов из ацетона и бензола.

2. Для каждой из составляющих суммарного процесса – гидрирования ацетона и алкилирования бензола – определены катализаторы, позволяющие проводить ее эффективно, т.е. с высокой селективностью и производительностью при достаточно высокой степени превращения исходного вещества.

3. Определена каталитическая система – Cu/SiO₂ в сочетании с цеолитом бета – в которой оптимально сочетаются все функции, необходимые для получения целевого продукта. Показано, что оптимальным является последовательное расположение в реакторе по ходу реакционной смеси гидрирующего и алкилирующего компонентов каталитической системы.

Высокая степень **достоверности** и **надежности** полученных результатов и сделанных выводов обеспечивается многосторонним экспериментальным подходом к решению задач, поставленных в диссертационной работе, детальным критическим анализом литературных данных и собственных экспериментальных результатов автора.

Несомненная **новизна** и **оригинальность** работы Шуткиной Ольги Викторовны заключаются в том, что **впервые** создана комплексная каталитическая система для синтеза кумола и диизопропилбензола из бензола и ацетона. Она обеспечивает селективность по сумме этих продуктов 97% при конверсии ацетона 98%; в этом состоит высокая **практическая значимость** полученных результатов.

Таким образом, с уверенностью можно говорить о том, что автором достигнута цель, сформулированная во Введении.

Полученные в работе результаты могут быть использованы в организациях, в которых ведутся исследования по каталитическим превращениям органических соединений, в том

числе в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топиева РАН, Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, на Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова. Примененный автором подход к конструированию сложной каталитической системы может быть использован и при разработке иных технологий, предполагающих сочетание химических превращений различных типов и потенциально требующих применения полифункциональных катализаторов или сложных каталитических систем. В работе **решена задача**, сформулированная во Введении.

При общей положительной оценке диссертации, по ее тексту имеются некоторые замечания.

1. В тексте постоянно обсуждается вопрос об обратимости реакции гидрирования ацетона до изопропанола, в частности, ее влияние на температурную зависимость степени превращения ацетона. Однако автор не приводит каких-либо количественных параметров, характеризующих обратимость – величин константы равновесия и/или изменения свободной энергии, хотя такие данные имеются и автору известны (см. Рис. 4.32 и комментарии к нему).

2. Ключевой реакцией при получении кумола из ацетона и бензола является гидрирование ацетона. Автором убедительно показано, что медь-содержащие катализаторы имеют преимущество перед другими гидрирующими системами, содержащими, например, металлы VIII группы. Однако, как известно, медь не способна активировать водород по механизму диссоциативной адсорбции. Хотелось бы видеть в работе хотя бы какие-то предположения (или литературные данные) о том, каков может быть механизм активации молекулярного водорода в реакции гидрирования ацетона на медном катализаторе.

3. Использование уравнения Фроста (стр. 96-97) вызывает возражения. Во-первых, непонятно, к какой реакции относится это "кинетическое описание". В тексте сказано про расчет "... *кажущихся констант скорости реакции гидроалкилирования бензола ацетоном*". Но такой реакции в системе, изучаемой автором, нет: на двух слоях разных катализаторов идут последовательно две реакции, разделенные пространственно и во времени: гидрирование ацетона и алкилирование бензола изопропанолом и, возможно, пропиленом.

Во-вторых, само применение уравнения Фроста в представленном на стр. 96 виде может считаться обоснованным только для реакций, описываемых уравнением первого порядка (разложение, крекинг), но никак не между двумя реагентами, в данном случае – ацетоном и водородом. Кроме того, при определении "энергии активации" следует учитывать влияние обратимости реакции гидрирования ацетона на суммарную кинетику. Учитывая сказанное, непонятно, как можно на основании полученной величины "энергии активации" делать вывод о "*кинетическом режиме протекания реакции*", тем более без указания, о какой именно реакции из двух (гидрирование или алкилирование) идет речь.

К счастью, материал раздела 4.5.1 не является определяющим для работы в целом. Указанные недостатки кинетического описания не влияют на основные результаты и выводы, а также – на положения, выносимые на защиту.

5. В разделе 4.5.2 рассматривается влияние давления на равновесную степень превращения ацетона в реакции гидрирования. К сожалению, в описании процедуры расчета ничего не сказано о том, при каком давлении водорода (постоянном или изменяющемся согласно стехиометрии реакции гидрирования-дегидрирования) получен результат.

Хотя в целом работа оформлена хорошо и легко читается, в тексте имеется ряд опечаток, оговорок и неудачных формулировок. Так, например, на стр. 26 имеется отсылка к Рис. 2,13, тогда как обсуждаемая зависимость представлена на Рис. 2.12. Два разных рисунка (на стр. 57 и 58) нумеруются как "4.4"; на Рис. 4.32 и в комментариях к нему используются разные размерности давления – "атм." и "МПа". К неудачным формулировкам следует отнести, например, словосочетания "*протоны водорода*" (стр. 22), указание на двойные связи угле-

род-углерод, "в том числе и в бензоле" (стр. 28-29), использование (стр. 53) термина "восстановитель" по отношению к катализатору гидрирования, словосочетание "каталитические условия" (см., например, разделы 2.2.2 и 4.5, а также стр. 40, 2-й абзац снизу) для обозначения термодинамических параметров состояния (температура, давление).

Следует подчеркнуть, что указанные замечания не затрагивают основных результатов и выводов автора, а в некоторых случаях имеют дискуссионный характер. Автор демонстрирует способность формулировать цели и задачи и выстраивать стратегию кинетического исследования сложных процессов применительно к задачам поиска и конструирования полифункциональных каталитических систем, оптимизации сложных нефтехимических процессов.

Поставленная в диссертации задача решена автором в полном объеме и на современном экспериментальном и теоретическом уровне, полученные в ней выводы надежны и достоверны. Полученные результаты могут быть использованы в научных и учебных организациях, таких как Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топиева РАН, Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, где проводятся работы по каталитическим превращениям органических соединений.

Автореферат и имеющиеся публикации достаточно полно отражают основные результаты и выводы диссертации.

Из сказанного следует, что представленная к защите работа Шуткиной Ольги Викторовны является научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, имеющей значение для развития отрасли знаний, связанной с каталитическими превращениями органических соединений. Т.о., она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям "Положением о присуждении ученых степеней", утвержденным Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2014 г. Тема и содержание работы соответствуют специальностям 02.00.15 - кинетика и катализ и 02.00.13 - нефтехимия, а ее автор заслуживает присуждения искомой ученой степени кандидата химических наук.

Материал диссертации и отзыв на нее были обсуждены на заседании научного семинара лаборатории Гетерогенного катализа ИХФ РАН 27 мая 2014 г., протокол № 5.

Ведущий научный сотрудник
ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН
доктор химических наук



М.Ю. Синев