

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію Філіпса Тобенни Чімдіаді  
**“Перспективні технології переробки ізопропілового спирту в умовах  
аерозольного нанокаталізу”,**

поданої на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу

### Актуальність теми дисертації

Впровадження технологій для виробництва присадок до палив моторних палив на основі кисневмісних сполук є *актуальним* завданням для науки і промисловості. Такі присадки є ефективним компонентом палив та мають покращені в порівнянні з іншими октанкорегуючими присадками екологічні характеристики. Розробка таких присадок є доцільною в контексті постійного підвищення вимог до якості бензинів. Перспективною технологією може бути процес міжмолекулярної дегідратації спиртів із отриманням етерів.

Сучасна хімічна промисловість має великі потужності із виробництв таких спиртів як метанол, етанол та ізопропанол. Ці спирти є сировиною для виробництва великої кількості напівпродуктів та товарних продуктів. В основному спирти використовують у багатотоннажних процесах хімічної технології і в достатній кількості доступні на ринку як сировина. Метанол і етанол застосовують у таких популярних і комерційно привабливих виробництвах, як виробництво оцтової кислоти, вінілацетату, етилену, синтез-газу (з метанолу) тощо. Залучення цих спиртів у нові багатотоннажні процеси потребує складної логістики.

Альтернативою метанолу та етанолу в найближчі роки цілком може стати ізопропанол (ІПС). Цей спирт в основному виробляють із пропілену. Пропілен, що є як основним продуктом (процеси піролізу), так і побічним продуктом (процеси каталітичного крекінгу), сьогодні більшою частиною використовують для виробництва пластику. Через загальну тенденцію до зменшення споживання пластику будуть зростати об'єми пропілену, доступного як сировина, а отже збільшаться можливості для виробництва ІПС.

У даній дисертаційній роботі розглянуто процеси міжмолекулярної дегідратації ІПС з метою отримання діізопропілового етеру (ДІПЕ). Також розв'язано завдання енергозабезпечення стадії виробництва ДІПЕ через глибоке окиснення залишків ІПС зі стадії міжмолекулярної дегідратації в каталітичному генераторі тепла (КГТ). Ефективність всієї технології планується забезпечити використанням методу здійснення гетерогенних

каталітичних перетворень, відомого як «аерозольний нанокаталіз» (AnC). Автором AnC та засновником наукової школи із цього напрямку є д.т.н., проф., Заслужений діяч науки і техніки України Глікін М.А. Наукова школа AnC розвивається на базі СНУ ім. В. Даля вже більше 20 років.

Основною ідеєю AnC є можливість застосування каталітично активного компонента у вигляді аерозолу твердих частинок з початковим розміром до 200 мкм, розміщеного в особливі умови, де здійснюється його безперервна механохімічна активація (МХА). У результаті відбувається подрібнення частинок каталітично активного компонента, їх робочий розмір досягає 8-100 нм, а концентрація в реакційному об'ємі може варіюватись від 0,1 до 10 г/м<sup>3</sup>. Безперервна МХА *in situ* поверхні частинок каталізатора приводить до збільшення дефектів структури і, відповідно, до збільшення каталітичної активності.

Реалізація на основі методу AnC технологічної схеми виробництва ДПЕ з ПС у перспективі дозволить зменшити витрати на каталізатор, підвищить активність та питому продуктивність каталізатору. Активований таким способом каталізатор має достатньо високу активність за менших на 100-200К температур. Створення промислових процесів переробки ПС за технологією AnC зменшить енерговитрати при виробництві ДПЕ.

*Актуальність* роботи Філіпса Тобенні Чімдіаді підтверджується і тим, що вона виконувалась у рамках науково-дослідної роботи кафедри хімічної інженерії та екології Східноукраїнського Національного університету імені Володимира Даля «Розробка каталітичних систем, енерго- та ресурсозберігаючих технологій органічного синтезу, нафтопереробки та спалювання паливних газів» (№ держ. реєстрації 0117U000563).

### **Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій**

У дисертаційній роботі, яка складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків, і яка викладена на 152 сторінках, виходячи із сформульованої мети, вирішувалось питання з розробки раціональної технологічної схеми переробки ПС в ДПЕ через процес міжмолекулярної дегідратації зі стадією окиснення ПС в каталітичному генераторі тепла методом AnC. Для цього дисертантом були заплановані та успішно виконані наступні завдання: модернізовано лабораторну установку аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі каталітичної системи для процесів міжмолекулярної дегідратації спиртів та їх глибокого окиснення; виконано термодинамічний аналіз процесу міжмолекулярної дегідратації ПС у ДПЕ; вивчено вплив кислотності цеоліту NaX на його каталітичні властивості для процесу міжмолекулярної дегідратації в умовах безперервної МХА; досліджено вплив частоти коливань каталітичної системи на швидкість та селективність процесу міжмолекулярної дегідратації ПС у

ДПЕ; з'ясовано вплив температури та інтенсивності механохімічної активації на швидкість та селективність глибокого каталітичного окиснення ІПС; розроблено принципову технологічну схему процесу переробки ІПС у ДПЕ зі стадією глибокого окиснення ІПС в КГТ для енергозабезпечення виробництва методом АnС.

*У першому розділі* розглянуто сучасний стан процесів, які використовують одноатомні спирти як сировину. Основну увагу приділено міжмолекулярній дегідратації та глибокому каталітичному окисненню. Обґрунтовано перспективність використання ІПС як сировини для цих процесів. Наведено основні положення методу АnС. Проаналізовано недоліки сучасних технологій переробки спиртів і проаналізовано очікувані результати при застосуванні АnС для реалізації технології міжмолекулярної дегідратації ІПС у ДПЕ зі стадією каталітичного окиснення ІПС в КГТ для енергозабезпечення виробництва високооктанових присадок до палив.

*У другому розділі* описано методики досліджень: підготовка каталітичної системи, проведення експерименту, аналітичний контроль продуктів реакцій. Наведено рекомендації щодо постановки експериментів зі здійснення процесів міжмолекулярної дегідратації методом АnС.

*Третій розділ* стосується міжмолекулярної дегідратації ІПС у ДПЕ з використанням АnС. При використанні NaX як каталізатора у стандартній формі відбувалися лише реакції окиснення. Після обробки цеоліту нітратом амонію, сушки та прожарювання, що підвищувало кислотність каталізатора, селективність процесу міжмолекулярної дегідратації зміщувалась у бік збільшення виходу ДПЕ. Мінімальна температура процесу складала 180°C, далі селективність реакцій утворення ДПЕ зростала до температури 220°C.

Загальна швидкість реакцій перетворення ІПС зі збільшенням температури зростала. У розрахунку на масу каталізатора швидкість до  $10^6$  разів вища, ніж на традиційному гетерогенному каталізаторі. Аналогічні залежності повторюються і при дослідженні процесу міжмолекулярної дегідратації при частоті 2 Гц, але максимальне досягнуте значення селективності тут вище і становить 78,1%.

Для всіх досліджених частот коливань каталітичної системи і витрат сировини спостерігаються екстремальні залежності, тобто існує температура, за якої селективність утворення ДПЕ максимальна. Усі екстремуми селективності потрапляють в інтервал температур 190-200°C.

*У четвертому розділі* наведено результати експериментальних досліджень процесу глибокого окиснення ІПС в реакторі АnС для створення каталітичного генератора тепла. Як екологічно чисте паливо ІПС можна використовувати як самостійно, так і в суміші з іншими спиртами. Крім того, ІПС може бути пусковим паливом при роботі каталітичних генераторів тепла на вуглеводнях та розігріву реакторів аерозольного каталізу для інших

процесів хімічної технології. Глибоке окиснення ІПС проводили із застосуванням оксиду заліза (ІІІ) як каталізатора з концентрацією 5 г/м<sup>3</sup> реактора. При вивченні впливу температури на селективність глибокого окиснення виявлено, що після 400°C селективність починає знижуватися. Це свідчить про менший внесок каталізу у сумарну швидкість реакції та про більший – термічних перетворень.

Окрема увага приділялась вивченню впливу частоти коливань каталітичної системи, як специфічного керуючого параметра в АпС, на процес окиснення ІПС. Дослідження проводили при постійних температурі (440<sup>0</sup> С) і концентрації каталізатора (5 г/м<sup>3</sup>). Вид залежності показує типовий характер впливу механічних коливань на будь-який процес в умовах АпС - хвилеподібний характер впливу.

Було виявлено дві частоти коливань (МХА) 3,5 і 5,0 Гц, які показали пікові значення ступеню перетворення спирту. Скоріше за все, це пов'язано з теорією коливань та МХА, зокрема, з релаксацією полів напружень, та добре вкладається у відомі факти з перебігу хімічних процесів в аерозольному нанокаталізі у віброзрідженому шарі каталітичної системи. Максимально отриманий ступінь перетворення склав 0,55.

Таким чином, глибоке каталітичне окиснення ІПС може відбуватися із 100%-ми ступенем перетворення та селективністю за СО<sub>2</sub>, і даний процес може бути використаний при розробці КГТ із покращеними техніко-економічними та екологічними показниками.

*У п'ятому розділі* розглянуто перспективи промислового впровадження процесів міжмолекулярної дегідратації ІПС в ДПЕ та глибокого каталітичного окиснення ІПС методом аерозольного нанокаталізу у віброзрідженому шарі. Максимальна селективність по ДПЕ, досягнута в АпС, склала 78%, що значно вище досягнутої дегідратацією ІПС у розглянутому для порівняння патенті. І хоча температура досягнення максимальної селективності в досліджуваному процесі становить 220°C проти 200°C у порівнюваному процесі, однак дезактивація каталізатора відбувається при більш високій температурі, що подовжує строк служби каталізатора.

Якщо аналізувати можливість створення КГТ, то АпС використовує найбільш дешевий та доступний каталізатор – оксид заліза (ІІІ), при цьому концентрація каталізатора до 10<sup>6</sup> разів менша. Температура проведення процесу в кварцовому реакторі зі стаціонарним шаром залізо-нікелевого каталізатора менша (250<sup>0</sup>С), однак каталізатор чутливий до каталітичних отрут та механічних домішок, тоді як безперервна механохімічна активація забезпечує стабільну активність каталізатора заданий період часу. Робоча температура в аерозольному каталізі становить 440°C, що не потребує застосування спеціальних жаростійких сталей, як у випадку з реактором зі

стаціонарним шаром каталізатора під мікрохвильовим випромінюванням з робочою температурою 800-900°C.

Одержані експериментальні та теоретичні результати дозволяють спрогнозувати покращення ряду технічних показників при подальшій реалізації даних технологій у промисловості. Використання AnC для переробки ІПС може стати альтернативою сучасним технологіям гетерогенного каталізу.

Отже, *ступінь обґрунтованості наукових положень та висновків*, сформульованих у дисертаційній роботі є достатньою та базується на детальному аналізі літератури. В дисертації коректно визначені мета та завдання, виконано значний обсяг експериментальних досліджень та здійснено їх аналіз для формулювання висновків, які мають достатнє експериментальне й теоретичне обґрунтування.

#### **Достовірність та новизна наукових положень і висновків**

Достовірність отриманих даних щодо ступенів перетворення сировини та селективностей реакцій підтверджується методологією експериментальних досліджень на оригінальній лабораторній установці AnC, а також використанням хімічних (визначення ефірного числа, титрування), фізико-хімічних (розгонка, ваговий аналіз) та хроматографічних методів аналізу, ретельною обробкою та аналізом отриманих результатів та їх зіставленням з літературними даними, апробацією результатів на наукових конференціях як в Україні, так і за її межами.

У роботі підкреслюється і науково-практична новизна. Робота розширює можливості ефективного застосування методу AnC на процеси міжмолекулярної дегідратації спиртів та дозволяє створити раціональну хімічну технологію переробки ІПС у ДПЕ зі стадією енергозабезпечення процесу через глибоке каталітичне окиснення ІПС у КГТ, реалізовану методом AnC, для виробництва високооктанових присадок до палив.

Показано можливість створення ефективної технології переробки ІПС у ДПЕ з енергозабезпеченням процесу через стадію глибокого каталітичного окиснення ІПС у КГТ методом AnC із застосуванням МХА каталітичної системи у віброреакторі.

#### **Повнота викладення результатів в опублікованих працях, ідентичність автореферату і основних положень дисертації**

Результати досліджень опубліковано в 8 статтях у фахових виданнях, у тому числі, 1 стаття в журналі, що входить до бібліографічної та реферативної бази даних Scopus, і тезах доповідей на 4 конференціях (у т.ч. на 2 міжнародних).

Усі опубліковані праці присвячені вивченню реакцій міжмолекулярної дегідратації, окиснення та можливих побічних реакцій при перетвореннях ІПС в умовах аерозольного нанокаталізу. Додатково вивчено можливості

отримання олефінів з вуглеводнів C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, які стануть вихідною сировиною для виробництва ІПС. Основні результати відображають задачі, які ставились перед автором дисертаційної роботи. Зміст автореферату відповідає змісту і основним положенням, які викладені в дисертаційній роботі.

### **Значимість роботи для науки і практики**

Запропоновано технологічну схему, що використовує принципи АnC, для міжмолекулярної дегідратації ІПС у ДШЕ та конструкцію каталітичного генератора тепла із застосуванням принципів керованої МХА.

Для розробки норм технологічного режиму пуску установки та підтримки процесів окиснення з позитивним тепловим ефектом (додавання спиртовмісного палива до низькокалорійних органічних відходів) були використані результати експериментальних досліджень із окиснення ізопропілового спирту в умовах технології аерозольного нанокаталізу.

З використанням отриманих дисертантом результатів, спеціалістами ПрАТ «Хімпроект» виконаний базовий проект дослідної установки для знешкодження промислових органічних відходів шляхом їх каталітичного окиснення за технологією аерозольного нанокаталізу потужністю 40 кг/год за відходами. Установка призначена для дослідно-промислового відпрацювання технологічних режимів окиснення різноманітних видів палив та промислових відходів, що містять органічні компоненти. До складу установки входять блоки підготовки сировини, дозування каталізатору, реактор аерозольного нанокаталізу, блок підготовки повітря, вузол очищення димових газів від пилу каталізатора.

### **Можливі шляхи використання результатів дисертаційної роботи**

Результати роботи можуть бути корисними для спеціалістів із технології продуктів органічного синтезу, проєктантів енергоефективних технологій органічного синтезу, в ЗВО, галузевих інститутах, підприємствах хімічної промисловості. Найефективніші каталітичні системи та технологічні режими слід досліджувати на великих дослідно-промислових установках з визначенням стабільності результатів у часі та отриманням даних, що можна використати для розробки техніко-економічного обґрунтування будівництва технології переробки ІПС аерозольним нанокаталізом.

### **Між тим, до дисертаційної роботи є ряд зауважень:**

#### **Зауваження щодо змісту дисертації**

1. Обґрунтування впровадження методу аерозольного нанокаталізу для реалізації процесу міжмолекулярної дегідратації написано недостатньо ґрунтовно. Якщо не бути знайомим із основними роботами Глікiна М.А. про принципи аерозольного нанокаталізу, то складно зрозуміти доцільність та перспективність використання механохімактивації та створення аерозоліу наночастинок каталізатору.

2. Немає чіткого теоретичного обґрунтування хвилеподібних залежностей ступеню перетворення сировини та швидкості хімічних реакцій від інтенсивності (частоти) механохімічної активації. Чи не викликаний такий вид залежності просто зміною режиму перемішування сировин з каталітичною системою?

3. У роботі не наведено зведений матеріальний та енергетичний баланс для суміщення процесів міжмолекулярної дегідратації ІПС у ДШЕ та окиснення ІПС у КГТ в одній технологічній схемі.

4. Дисертантом не оформлений патент, що робить отримані ним наукові та науково-практичні результати незахищеними.

#### Зауваження щодо оформлення дисертації

1. При викладенні тексту дисертації трапляються деякі орфографічні і лінгвістичні помилки, зокрема «технологі» (ст. 1, автореферат), «nanoatalysis» (ст. 2, дисертаційна робота), «речовн» (ст. 94), «окинлення» (ст. 113) та ін., часто зустрічається «в якості» замість «як», також неправильно вживаються прийменники в та у.

2. Конструкції багатьох речень є складними для розуміння. Невдалими є назви для пунктів 1.2 «Каталітичне спалювання спирту в каталітичному генераторі тепла для виробництва тепла» та 1.2.3. «Каталізатор, який використовується в реакції горіння».

3. Не всі малюнки оформлені в однаковому стилі.

#### Оцінка дисертації в цілому

Вказані зауваження не знижують загальної позитивної оцінки дисертації та її високої якості в цілому. Робота та автореферат **оформлені належним чином та відповідають вимогам державних стандартів і МОН України**. Аналіз змісту дисертації, її автореферату та публікацій за темою свідчить про високий теоретичний, експериментальний та науковий рівень автора.

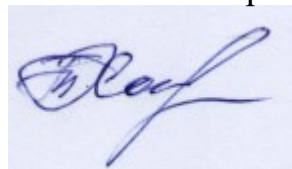
При загальній оцінці роботи можна відзначити, що дисертація є закінченою науковою працею. У дисертаційній роботі розроблено основи технологій АnС, які можна застосувати для переробки ІПС у ДШЕ: міжмолекулярна дегідратація ІПС у ДШЕ та КГТ для енергозабезпечення технології. Одержані експериментальні та теоретичні результати дозволяють спрогнозувати покращення ряду технічних показників при подальшій реалізації даних технологій у промисловості. Використання АnС для переробки ІПС може стати альтернативою сучасним енерговитратним технологіям гетерогенного каталізу.

#### Заключна оцінка дисертаційної роботи.

На підставі вищенаведеного вважаю, що дисертаційна робота «Перспективні технології переробки ізопропілового спирту в умовах аерозольного нанокаталізу» є завершеною роботою, яка за змістом,

науковими результатами, об'ємом і оформленням, відповідає вимогам до кандидатських дисертацій, а її автор Філіпс Тобенна Чімдіаді заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.04 – технологія продуктів органічного синтезу.

Старший науковий співробітник  
відділу окислювальних гетерогенно-каталітичних процесів  
Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України  
кандидат хімічних наук, доцент



Т.О. Халявка

Власноручний підпис к.х.н., доцента Т.О. Халявки засвідчую

Вчений секретар ІСПЕ НАН України,  
кандидат хімічних наук



С.І. Мелешевич