

ОТЗЫВ

официального оппонента Степачёвой Антонины Анатольевны
о диссертационной работе Кабановой Виктории Сергеевны «Совместный синтез
метилэтилкетона и фенола на основе окислительных превращений *втор*-бутилбензола»
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 2.6.10 – Технология органических веществ

Метилэтилкетон находит широкое применение в лакокрасочной, нефтеперерабатывающей, парфюмерной и других областях. Это соединение используется в качестве растворителя и обезжиривателя, для депарафинизации смазочных масел, при изготовлении линолеума, герметиков, пластификаторов, клеевых составов. За счет высокой летучести метилэтилкетон применяется при экстракции, а также в рецептурах разбавителей и адгезивов. Кроме того МЭК – важный полупродукт синтеза втор-бутиламида, пероксида МЭК и других ценных органических соединений. Наряду с другими кетонами, МЭК является крупнотоннажным продуктом с высоким спросом в том числе и в РФ. При этом в России собственное производство МЭК отсутствует, что создает зависимость от импорта и существенно увеличивает стоимость за счет дополнительных затрат. В условиях санкций и геополитической нестабильности создание отечественных технологий синтеза стратегически важных химических продуктов становится приоритетом для обеспечения технологической независимости страны.

Среди известных методов получения метилэтилкетона можно выделить окисление бутана, бутеновой фракции, бутанола-2. Эти методы характеризуются большим числом побочных продуктов, а также использованием дорогостоящих катализаторов и высоких температур. С другой стороны хорошо известен промышленно реализуемый кумольный процесс получения фенола и ацетона. Идея перенести подобный процесс на получение других промышленно важных кетонов очень интересна. Известно, что использование других алкилбензолов характеризуется низкими выходами целевых продуктов, поэтому поиск новых подходов к жидкофазному окислению алкилароматических углеводородов имеет большую значимость как для науки, так и для последующей промышленной реализации. Вышеизложенное позволяет утверждать, что диссертационная работа Кабановой Виктории Сергеевны, выполнена на **актуальную** тематику.

Целью диссертационного исследования является разработка научных и прикладных основ химии и технологии гидропероксидного способа совместного получения МЭК и фенола на основе доступного нефтехимического сырья. **Задачи**, поставленные в работе:

1. изучение закономерностей процесса синтеза *втор*-бутилбензола реакцией алкилирования;
2. исследование закономерностей протекания процесса аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до гидропероксида;
3. разработка кинетической модели процесса жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до гидропероксида в присутствии N-гидроксифталимида;
4. изучение влияния основных параметров на процесс кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола до метилэтилкетона и фенола;
5. разработка кинетической модели кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола.

Цель и задачи, сформулированные автором диссертационной работы, а также положения, выносимые на защиту, **соответствуют** паспорту специальности 2.6.10 Технология органических веществ в пунктах: 1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических веществ и продуктовых фракций из различных, в том числе возобновляемых природных сырьевых источников; 4. Разработка технологий получения мономеров и иных органических полупродуктов для получения полимерных продуктов; 5. Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий. Разработка сопряженных химических технологий получения органических веществ; 6. Математическое моделирование и оптимизация процессов химической технологии органических веществ, протекающих в отдельных аппаратах, технологических подсистемах и технологии в целом; 10. Разработка методов синтеза оптимальных технологических схем производства (и отдельных его подсистем) органических веществ и фракций.

Представленная диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, приложений, списка использованных источников, включающего 210 наименований. Работа изложена на 152 страницах, содержит 59 рисунков, 32 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена степень разработанности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены методология и методы исследования, обозначены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна, степень достоверности, научная и практическая значимость полученных результатов, дана общая характеристика структуры работы.

В первой главе приведен обзор литературных источников, в которых рассмотрены методы получения фенола и метилэтилкетона и области их применения. Проведен анализ

существующих методов получения выбранных продуктов и обоснован выбор метода аэробного окисления алкилбензолов. Приведены имеющиеся в литературе данные по влиянию каталитических систем и условий реакции на процесс образования гидропероксидов алкилбензолов.

Во второй главе диссертации приведены характеристики используемых в экспериментах веществ, описаны методики выполнения экспериментов по синтезу и окислению *втор*-бутилбензола, кислотному разложению полученного гидропероксида. Описаны методики выделения и анализа промежуточных и целевых продуктов.

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных исследований процессов алкилирования бензола с получения *втор*-бутилбензола и его окисления до соответствующего гидропероксида. Изучено влияние алкилирующего агента и условий реакций получения *втор*-бутилбензола на выход продукта. Проведено сравнение реакционной способности *втор*-бутилбензола и кумола в процессе автоокисления. Показано, что окисление *втор*-бутилбензола протекает с гораздо меньшей скоростью, но с большей селективностью, чем окисление изопропилбензола. Исследовано влияние инициаторов окисления (гидропероксидов) на процесс образования гидроперекиси алкилбензолов. Показана возможность ускорения процесса окисления *втор*-бутилбензола при использовании катализаторов – производных N-гидроксифталимида. Показано, что использование расчетных методов квантовой химии (а именно, метода Хартри-Фока) позволяет прогнозировать каталитическую активность производных N-гидроксифталимида при окислении алкилбензолов. Оценено влияние побочных продуктов на процесс окисления *втор*-бутилбензола. Показана возможность выделения гидроперекиси *втор*-бутилбензола путем многократной экстракции 75 %-ным этиловым спиртом, а также возможность регенерации алкилбензола и его возвращения в процесс окисления. Изучены кинетические закономерности окисления *втор*-бутилбензола в присутствии катализатора N-гидроксифталимида и составлена математическая модель кинетики процесса. Изучены закономерности кислотно-каталитического разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола и составлена математическая модель кинетики процесса.

В заключении приводятся основные выводы по работе.

Новизна работы определяется следующими полученными результатами:

1. Предложен и экспериментально обоснован новый способ получения метилэтилкетона и фенола по аналогии с кумольным способом синтеза фенола (на основе гидропероксидного окисления *втор*-бутилбензола).

2. Впервые изучены закономерности протекания основных стадий указанного процесса и определены оптимальные условия.

3. Проведена экспериментальная оценка реакционной способности *втор*-бутилбензола в реакции аэробного окисления. Доказана меньшая реакционная способность субстрата по сравнению с кумолом.

4. Предложен новый способ интенсификации процесса аэробного окисления *втор*-бутилбензола с помощью катализатора N-гидроксифталимида.

5. Впервые изучены кинетические закономерности окисления *втор*-бутилбензола в присутствии катализатора, на основании полученных данных составлена математическая модель кинетики процесса.

6. Получены новые данные по влиянию параметров процесса на кислотное разложение гидропероксида *втор*-бутилбензола.

Все указанные результаты являются новыми, а их **достоверность** подтверждается использованием современных физических и физико-химических методов анализа, применением поверенного оборудования, а также согласованностью. Результаты диссертационной работы прошли апробацию на значимых международных и всероссийских научных конференциях, таких как XII International Conference «Mechanisms of Catalytic Reactions», XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, XXXII Всероссийский Менделеевский конкурс студентов-химиков и др. По материалам диссертации опубликовано 6 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и приравненных к ним, 8 тезисов докладов на конференциях. Получен 1 патент на изобретение.

Теоретическая значимость диссертационной работы заключается в установлении кинетических зависимостей и механизмов процессов каталитического жидкофазного окисления алкилбензолов с получением гидропероксидов, а также их последующего разложения до соответствующих кетонов и фенола. **Практическая значимость** работы состоит в создании нового способа совместного получения фенола и метилэтилкетона, который может стать основой для промышленного производства указанных продуктов в России.

По диссертационной работе имеются следующие **вопросы и замечания**:

1. В обзоре литературных источников не приведены исследования по синтезу метилэтилкетона прямым окислением бутана (патент US647970B2, Journal of Catalysis, 2025 (448) 116187), синтеза из этилена и метилформиата (Tetrahedron Letters, 1991 (32) 3989-3992). Среди биотехнологических методов не упомянуты получение бутанона-2 из глюкозы с использованием *Klebsiella pneumoniae* (PLoS ONE, 2015 (10)ne0140508) и *Escherichia coli* (ChemSusChem, 2014 (1) 92-95), а также из левулиновой кислоты с использованием *Escherichia coli* (Metabolic Engineering, 2019 (55) 92-101).

2. Из каких соображений были выбраны соотношения реагентов и катализатора при спиртовом алкилировании бензола? Целесообразно ли использование подобного избытка кислоты? Как это влияет на экологичность процесса?

3. Изучалось ли влияние соотношения бензол:бутанол-2 / бензол:бутанол-2:серная кислота на процесс алкилирования? Как соотношение реагентов будет влиять на выход продукта?

4. Аналогично, изучалось ли влияние соотношения бензол-бутен-1 на процесс алкилирования?

5. Исследовалось ли влияние положения кратной связи при алкилировании? Какой алкилирующий агент имеет большую реакционную способность? Каково будет влияние на процесс, если использовать смесь бутена-1 и бутена-2? Будет ли оказывать влияние на процесс алкилирования примесь бутана/бутадиена?

6. Проводилось ли сравнение эффективности процесса получения гидроперекиси *втор*-бутилбензола с имеющимися в литературе данными?

7. В статье исследовательской группы из ИК СО РАН (Catalysis Communications, 2018 (114) 84-88) была показана вероятность дезактивации N-гидроксифталимида при окислении алкилбензолов. Учитывалась ли возможная дезактивация катализатора при разработке математической модели кинетики?

8. Проводилось ли сравнение эффективности процесса гидроперекисного получения метилэтилкетона (по скоростям или выходу продукта) с другими известными способами?

9. В тексте диссертации не указано, какие побочные продукты образуются при разложении гидроперекиси *втор*-бутилбензола (особенно при низких концентрациях реагента).

10. Учитывает ли разработанная модель кинетики разложения гидроперекиси *втор*-бутилбензола образование побочных продуктов и на сколько она согласуется с соответствующими экспериментальными данными?

Приведенные замечания **не влияют** на положительную оценку работы, а вопросы носят дискуссионный характер. Автореферат и публикации полностью **отражают** содержание, основные результаты и выводы диссертационного исследования.

Считаю, что диссертация Кабановой Виктории Сергеевны на тему «Совместный синтез метилэтилкетона и фенола на основе окислительных превращений *втор*-бутилбензола» представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, выполненную самостоятельно на высоком научном уровне на актуальную тему.

Диссертация **соответствует** требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденного приказом и.о. ректора № 103ОД от 14.09.2023 г. (с последующими редакциями), а ее автор Кабанова Виктория Сергеевна **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 Технология органических веществ.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук (02.00.15-Кинетика и катализ),

доцент, доцент кафедры биотехнологии,

химии и стандартизации

ФГБОУ ВО «Тверской государственный

технический университет»

Степачёва Антонина Анатольевна

«20» 11 2025 г.

Почтовый адрес – 170026, г. Тверь, наб. А.Никитина, 22

E-mail: a.a.stepacheva@mail.ru

Тел.: +7(4822)789348

Подпись к.х.н., доцента А.А. Степачёвой заверяю,

Ученый секретарь ученого совета ФГБОУ ТвГТУ

Доктор технических наук, профессор



/ А.Н. Болотов /