

ОТЗЫВ

официального оппонента доктора химических наук Зотова Юрия Львовича на диссертацию Кабановой Виктории Сергеевны «Совместный синтез метилэтилкетона и фенола на основе окислительных превращений *втор*-бутилбензола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Метилэтилкетон (МЭК) является коммерчески важным продуктом основного органического и нефтехимического синтеза, который находит широкое применение в нефтепереработке в качестве растворителя промышленной депарафинизации масел, в производстве лакокрасочных, полимерных и строительных материалов и покрытий. Промышленные способы получения данного соединения, заключающиеся в каталитическом окислении и дегидрировании бутанола-2, проводятся в жестких температурных условиях с использованием каталитических систем. В настоящее время, в больших масштабах, в РФ МЭК не производится и закупается по импорту. В этой связи **актуальным является** диссертационное исследование, посвященное разработке перспективной технологии получения МЭК на основе доступного отечественного нефтехимического сырья. Представленная работа является логическим продолжением исследований ярославской научной школы совместного получения кетонов и фенола разложением гидропероксидов.

Научная новизна заключается в том, что предложен и экспериментально обоснован способ получения МЭК совместно с фенолом на основе жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола (*в*-ББ) до его гидропероксида (ГП) в присутствии *N*-гидроксифталиimidных катализаторов (*N*-ГФИ) и последующего кислотного разложения гидропероксида в целевые продукты. Впервые получены закономерности протекания основных стадий разрабатываемого процесса и определены лучшие условия их проведения. Исследованы закономерности реакции аэробного жидкофазного окисления *в*-ББ до его *трет*-ГП. Впервые проведена экспериментальная оценка относительной реакционной способности *в*-ББ в реакции жидкофазного окисления путем определения параметра

$(k_2/\sqrt{2k_6})$ – отношение констант скоростей продолжения и обрыва цепи. Показано, что *o*-ББ обладает меньшей реакционной способностью по сравнению с его ближайшим гомологом ИПБ. Установлено, что использование органических *N*-гидроксифталиimidных катализаторов позволяет существенно интенсифицировать изучаемый процесс по сравнению с инициированным окислением *o*-ББ. Впервые исследованы кинетические закономерности окисления *o*-ББ в присутствии *N*-ГФИ и составлена математическая модель, адекватно описывающая данный процесс. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора и начальной концентрации ГП *o*-ББ на процесс его кислотного разложения в целевые продукты.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты проведенных исследований подтверждают технологическую эффективность разрабатываемого способа получения МЭК по сравнению с альтернативными методами синтеза данного продукта. Обсужден механизм каталитического окисления *o*-ББ до ГП в присутствии *N*-ГФИ. Установлено, что использование данного катализатора в процессе окисления позволяет достичь конверсии *o*-ББ 35-40 % при селективности образования ГП *o*-ББ выше 95 %. На основе предложенного механизма реакции составлена кинетическая модель, которая может быть использована для создания аппаратного оформления данного процесса. Найдены условия, позволяющие синтезировать МЭК и фенол высокой степени чистоты с выходами 72 и 74 %, соответственно. Предлагаемый гидропероксидный способ совместного получения этих продуктов позволяет расширить потенциальные возможности данного метода благодаря адаптации кумольной технологии под получение широкого спектра фенолов и кетонов в зависимости от потребностей рынка химической продукции отдельных регионов РФ.

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, раздела с результатами экспериментальных исследований и их обсуждением, заключения и списка используемой литературы, включающего 210 наименований. Диссертационная работа изложена на 152 страницах, включает 59 рисунков и 32 таблицы.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационного исследования и степень ее обоснованности, сформулированы цель и задачи работы, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, представлены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, личный вклад автора и сведения, подтверждающие достоверность полученных соискателем результатов и их апробацию.

Первая глава диссертации посвящена обзору научной и патентной литературы, касающейся областей применения и способов получения МЭК и фенола. В этом разделе также представлен подробный анализ закономерностей протекания реакции аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводов в присутствии различных иницирующих/каталитических систем.

Во второй главе приведены характеристики используемых в диссертационном исследовании веществ, подробно описаны методики выполнения химических экспериментов: алкилирования бензола бутиловыми спиртами и бутеном-1, аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до его гидропероксида на установках различного типа, кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола до МЭК и фенола, а также выделения гидропероксида *втор*-бутилбензола из продуктов окисления *втор*-бутилбензола методом экстракции.

В этой главе также приведены методики применяемых методов анализа синтезированных промежуточных и целевых продуктов. В работе использовались газо-жидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия, ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопия, йодометрическое титрование. Комплексное использование указанных выше физико-химических методов анализа позволяет считать, что полученные соискателем результаты являются достоверными.

Третья глава диссертации включает результаты экспериментальных исследований и состоит из трех разделов. Первый из них посвящен вопросам синтеза исходного *втор*-бутилбензола. В работе исследованы закономерности реакции сернокислотного алкилирования бензола бутанолом-1 и бутанолом-2. Изучение влияния температуры и продолжительности реакции позволило автору

подобрать условия, обеспечивающие высокий выход целевого продукта: при мольном соотношении реагентов бензол : бутанол-1 : серная кислоты = 3 : 1 : 3, температуре 70°C и продолжительности процесса 4 ч удается синтезировать *втор*-бутилбензол с выходом 82 % при конверсии бензола около 30 %. Также установлено, что использование бутанола-2 в данной реакции не желательно ввиду низкого выхода *втор*-бутилбензола (около 40 % в тех же условиях, что и в присутствии бутанола-1) и образования большого количества дизамещенных структур. В качестве альтернативы данному лабораторному способу синтеза *втор*-бутилбензола автором предлагается алкилирование бензола бутиленовой фракцией с использованием катализатора Amberlist 36 Dry: подобраны условия, позволяющие получить *втор*-бутилбензол с селективностью около 95 % при следовых количествах изобутилбензола и полном отсутствии нормальных и третичных структур. Указанное выше создает реальную основу для получения МЭК совместно с фенолом гидропероксидным способом, предлагаемым в настоящей работе.

Во втором разделе данной главы представлены результаты исследования закономерностей реакции аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до его гидропероксида в присутствии инициаторов, органических катализаторов, а также в отсутствие каких-либо добавок. Изучено влияние температуры, продолжительности реакции, содержания и структуры катализатора на процесс образования гидропероксида *втор*-бутилбензола. Установлено, что использование *N*-гидроксифталимида в качестве катализатора позволяет проводить окисление *втор*-бутилбензола до гидропероксида при конверсии сырья 35-40 % и селективности выше 95 %. Определена возможность повторного использования *N*-гидроксифталимида как катализатора процесса окисления с сохранением высоких показателей процесса на протяжении, как минимум, пяти циклов работы. Проведенные соискателем квантово-химические расчеты энергий однократно занятых молекулярных орбиталей радикалов углеводорода и катализатора позволили спрогнозировать каталитическую активность производных *N*-гидроксифталимида, содержащих различные заместители в ароматическом кольце. Найдено, что электронодонорные заместители в молекуле

N-гидроксифталимида приводят к продуктам с наибольшей каталитической активностью, что согласуется с полученными автором экспериментальными данными. Проведена экспериментальная оценка относительной реакционной способности *втор*-бутилбензола в реакции жидкофазного окисления в сравнении со схожим с ним изопропилбензолом: рассчитан параметр $(k_2/\sqrt{2k_6})$, представляющий собой отношение констант скоростей продолжения и обрыва цепи. Установлено, что *втор*-бутилбензол обладает более низкой реакционной способностью по сравнению с изопропилбензолом.

Полученные соискателем кинетические закономерности реакции аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида легли в основу построения кинетической модели изучаемого процесса, адекватно описывающей изменение концентрации основных компонентов в ходе реакции. Рассчитанные численные значения констант скоростей основных стадий процесса могут быть использованы для расчетов аппаратного оформления процесса жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола.

В работе предложен способ выделения гидропероксида *втор*-бутилбензола из продуктов аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола методом экстракции. На основании полученных экспериментальных данных по влиянию природы растворителя, его концентрации и начальной концентрации гидропероксида на данный процесс установлено, что наиболее эффективны в процессе экстракции 75-80 %-ные растворы метанола, этанола и ДМФА. Проведение пятиступенчатой экстракции продуктов окисления *втор*-бутилбензола 75 %-ным раствором этилового спирта позволило получить гидропероксид *втор*-бутилбензола с содержанием основного вещества около 95 %, структура которого была подтверждена методом ИК-спектроскопии.

В третьем разделе приведены результаты исследования кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола – заключительной стадии разрабатываемой технологии получения МЭК совместно с фенолом. Изучено влияние температуры, начальной концентрации гидропероксида *втор*-бутилбензола и концентрации катализатора на данный процесс. Определены

условия, обеспечивающие высокие выходы МЭК и фенола. При температуре 50°C, начальной концентрации гидропероксида *втор*-бутилбензола 20 мас. % и концентрации катализатора 0,8 мас. % от загрузки гидропероксида проведен укрупненный эксперимент, по результатам которого составлен материальный баланс. МЭК с выходом 72 % был выделен из продуктов реакции методом вакуумной ректификации, фенол (выход 74 %) – экстракцией 10 %-ным водным раствором этанола. Структуры синтезированных соединений подтверждены методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. В подтверждение предлагаемого механизма реакции кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола составлено математическое описание процесса, включающее стадии образования комплексов гидропероксида с МЭК и фенолом, а также димера гидропероксида.

В заключении диссертационной работы приводятся полные и обоснованные выводы по проведенным исследованиям, представлены рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы.

В работе приведен **список сокращений**. **Список используемой литературы** оформлен в соответствии с требованиями и содержит актуальные российские и зарубежные источники.

Апробация работы. Основные результаты диссертации отражены в 12 печатных работах, в том числе в 6 статьях, 4 из которых опубликованы в ведущих рецензируемых журналах, индексируемых в международных базах данных Scopus, Web of Science, Chemical Abstracts, Springer. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие **замечания**:

1. С чем связан тот факт, что при алкилировании бензола бутанолом-1 в присутствии концентрированной серной кислоты образуется *втор*-бутилбензол с достаточно высоким выходом и селективностью, в сравнении с использованием бутанола-2, где идет накопление дизамещенного продукта?

2. В работе отсутствуют рекомендации по дальнейшему использованию концентрированной серной кислоты, применяемой в реакции алкилирования бензола бутиловыми спиртами.

3. Чем обусловлен выбор такой низкой температуры (50 °С) при проведении исследований по определению параметра окисляемости углеводородов ($k_2/\sqrt{2k_6}$), в то время, как изучение влияния технологических параметров на процесс окисления *втор*-бутилбензола осуществлялось в интервале температур 120-160 °С? Были ли проведены аналогичные эксперименты с использованием *N*-гидроксифталиимидных катализаторов?

4. При проведении математического моделирования процесса аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола автор оперирует таким понятием как «суммарная концентрация побочных продуктов». Однако в работе отсутствуют данные о том, какие это продукты, и в каком количестве они образуются?

5. В диссертационной работе представлены результаты исследования закономерностей протекания всех стадий предлагаемого метода получения МЭК совместно с фенолом. Стоило бы предложить принципиальную технологическую схему рассматриваемого процесса.

Указанные выше замечания не являются принципиальными и в определенной степени носят рекомендательный характер.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников

2.6.10. Технология органических веществ, в части направления исследований:

п.2. «Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности»,

п.4. «Разработка технологий получения мономеров и иных органических полупродуктов для получения полимерных продуктов»,

п.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».

Считаю, что диссертационная работа Кабановой Виктории Сергеевны «Совместный синтез метилэтилкетона и фенола на основе окислительных превращений *втор*-бутилбензола» является завершенным научным исследованием, выполненном на высоком научном уровне, по своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов 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. Автор работы, Кабанова Виктория Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Официальный оппонент

Профессор кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ВолгГТУ),
доктор химических наук,
(докторская диссертация по специальности 05.17.04 – «Технология органических веществ»), профессор

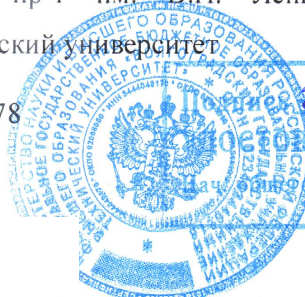
Зотов Юрий Львович

«26» ноября 2025 г.

400005, г. Волгоград, пр-т им. В.И. Ленина, д. 28, Волгоградский государственный технический университет.

Телефон +7 (8442) 24-80-78

e-mail: ylzotov@mail.ru



Зотов Ю. Л.
отдел Д.И. Менделеев
(подпись) Романова Т.А.

Я, Зотов Юрий Львович, автор отзыва, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

 Зотов Ю.Л.

