

УТВЕРЖДАЮ

Проректор

по научной работе и инновациям

Федерального государственного

бюджетного образовательного учреждения

высшего образования

«Казанский национальный

исследовательский технологический

университет»



Д.Т.Н.

И.М.Гильмутдинов

« 20 » ноября 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» на диссертационную работу Кабановой Виктории Сергеевны «Совместный синтез метилэтилкетона и фенола на основе окислительных превращений *втор*-бутилбензола», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Актуальность темы диссертационного исследования

Диссертационная работа Кабановой Виктории Сергеевны направлена на разработку научных и прикладных основ химии и технологии гидропероксидного способа синтеза метилэтилкетона и фенола на основе доступного нефтехимического сырья.

В настоящее время метилэтилкетон является одним из наиболее важных органических растворителей, широко используемых в различных отраслях промышленности. Основными областями применения метилэтилкетона являются лакокрасочная промышленность, производство клеев и герметиков, печатных красок, ПВХ и магнитных носителей. Промышленные способы получения метилэтилкетона, основанные на каталитическом окислении или дегидрировании бутанола-2 и реализованные в странах Западной Европы, Азии и Латинской Америки, характеризуются проведением в жестких высокотемпературных условиях с использованием дорогостоящих каталитических систем и сопровождаются высокими энергозатратами.

Данное обстоятельство обуславливает актуальность проводимых Кабановой В.С. исследований, направленных на разработку отечественной технологии производства

востребованного многотоннажного продукта основного органического синтеза и закупаемого в настоящее время за рубежом – метилэтилкетона, базирующейся на доступном нефтехимическом сырье и отвечающей современным экологическим и экономическим вызовам. Подтверждением этого является и тот факт, что данное соединение входит в Перечень критических комплектующих изделий (Приложение № 3 к Протоколу заседания Комиссии по вопросам развития производства критических комплектующих от 25 апреля 2024 г. № КП-3.)

Научная новизна и практическая значимость работы

В диссертационной работе Кабановой В.С. представлены результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью. В частности, предложен и экспериментально обоснован способ получения метилэтилкетона совместно с фенолом на основе гидропероксидного окисления *втор*-бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида. Впервые получены закономерности протекания основных стадий разрабатываемого процесса и определены условия их проведения, обеспечивающие максимальный выход целевых продуктов. Исследованы закономерности реакции азробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до его гидропероксида. Впервые проведена экспериментальная оценка относительной реакционной способности *втор*-бутилбензола в реакции жидкофазного окисления путем определения параметра $(k_2/\sqrt{2k_6})$. Впервые исследованы кинетические закономерности окисления *втор*-бутилбензола в присутствии *N*-гидроксифталимида и составлена математическая модель, адекватно описывающая данный процесс. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора и начальной концентрации гидропероксида *втор*-бутилбензола на процесс его кислотного разложения в целевые продукты.

Практическая значимость заключается в том, что результаты проведенных исследований могут быть использованы при разработке и реализации технологии совместного получения метилэтилкетона и фенола, основанной на жидкофазном окислении *втор*-бутилбензола. 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 особенностей рынка химической продукции отдельных регионов РФ.

Анализ содержания работы

В ведущую организацию в установленные сроки поступили следующие материалы диссертационного исследования Кабановой Виктории Сергеевны:

- диссертация, изложенная на 152 страницах и включающая введение, 3 главы (литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), заключение и список используемой литературы, содержащий 210 наименований;

- автореферат диссертации, изложенный на 20 страницах.

Предоставленные материалы оформлены в соответствии с требованиями, предъявляемыми к оформлению диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Во введении автором обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, изложены научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой обзор научно-технической отечественной и зарубежной литературы, в котором подробно рассмотрены области применения и способы получения метилэтилкетона и фенола, а также основные закономерности протекания реакции аэробного жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов в присутствии различных иницирующих/каталитических систем. Проведенный соискателем анализ литературных данных позволил обосновать актуальность темы диссертационной работы и выбрать направление проводимых исследований.

Вторая глава – «Экспериментальная часть» – содержит характеристики веществ, используемых в настоящей работе, а также подробные методики выполнения химических экспериментов (алкилирование бензола различными агентами, окисление *втор*-бутилбензола на установках различного типа, синтез *N*-гидроксифталимида, выделение гидропероксида *втор*-бутилбензола из продуктов окисления, а также его кислотное разложение в целевые продукты). Кроме того, в этой главе имеется информация об использованных в работе физико-химических методах анализа синтезированных промежуточных и целевых соединений (газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография, ИК- и ЯМР ^1H -спектроскопия, йодометрическое титрование).

В третьей главе представлены результаты и обсуждение проведенных экспериментальных исследований. В данной главе подробно освещены все стадии разрабатываемого способа получения метилэтилкетона и фенола:

3.1 Синтез *втор*-бутилбензола. В работе рассмотрены возможности синтеза *втор*-бутилбензола реакцией алкилирования бензола бутанолом-1 и бутанолом-2 в присутствии концентрированной серной кислоты, а также бутеном-1 на сульфокатионите Amberlyst 36 Dry. Исследованы основные закономерности протекания данных реакций: изучено влияние соотношения реагентов, температуры и продолжительности реакции на данный процесс.

Установлено, что реакцией алкилирования бензола бутанолом-1 при мольном соотношении реагентов бензол: бутанол-1 : серная кислоты = 3 : 1 : 3, температуре 70 °С и продолжительности процесса 4 ч удается синтезировать *втор*-бутилбензол с выходом 82 % при конверсии бензола около 30 %. Показано, что использование вторичного бутилового спирта в изучаемой реакции не является целесообразным в виду низкого выхода *втор*-бутилбензола и образования большого количества дизамещённых структур. Определены условия, обеспечивающие 95 %-ную селективность получения *втор*-бутилбензола с равновесным выходом по реакции алкилирования бензола бутеном-1 на сульфокатионите А-36 Dry. Структура синтезированного и выделенного из реакционной массы *втор*-бутилбензола подтверждена с использованием современных физико-химических методов анализа.

2. Исследование закономерностей аэробного жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола до гидропероксида. Данная стадия является ключевой в разрабатываемой технологии синтеза метилэтилкетона и фенола предлагаемым соискателем способом. Ей уделено большое внимание в тексте диссертации. Автором работы изучены закономерности автоокисления *втор*-бутилбензола, а также инициированного окисления в традиционных условиях кумольной технологии. Проведена экспериментальная оценка относительной реакционной способности *втор*-бутилбензола в сравнении с его ближайшим гомологом – изопропилбензолом. Эти данные, безусловно, являются новыми и представляют ценность при подборе оптимальных условий реакции и поиске путей интенсификации процесса окисления.

С целью повышения показателей конверсии окисляемого углеводорода и селективности образования его гидропероксида диссертантом предложено использование *N*-гидроксифталимида в качестве катализатора: изучено влияние температуры процесса, концентрации и структуры катализатора. Показана возможность осуществления процесса с удовлетворительной конверсией *втор*-бутилбензола при высокой селективности по гидропероксиду, а также доказана легкость отделения катализатора от продуктов реакции и возможность его многократного использования с сохранением высоких показателей процесса.

Практический интерес представляет и выделение гидропероксида *втор*-бутилбензола. Предложенный соискателем способ экстракции гидропероксида из продуктов окисления является доступным и легко осуществимым и обеспечивает высокую степень извлечения.

Созданная на основе полученных экспериментальных данных кинетическая модель процесса жидкофазного окисления *втор*-бутилбензола в присутствии

N-гидроксифталимида позволяет адекватно описать изменение концентрации основных компонентов в ходе реакции, обосновать каталитическую и иницирующую роль используемых фталимидных соединений, и может быть использована при расчете оборудования и создании принципиальной технологической схемы разрабатываемой технологии.

3. Кисотно-каталитическое разложение гидропероксида *втор*-бутилбензола является заключительной стадией предлагаемого соискателем синтеза метилэтилкетона и фенола. В данном разделе работы автором представлено влияние температуры, начальной концентрации гидропероксида и концентрации катализатора на протекание обсуждаемого процесса. Определены условия, позволяющие получать целевые продукты с высокими выходами. Предложен способ выделения метилэтилкетона и фенола из реакционной массы; структуры соединений подтверждены методами ИК- и ЯМР ¹H-спектроскопии. На основе проведенных кинетических исследований составлена модель, позволяющая обосновать механизм данной реакции и подтверждающая адекватность и достоверность полученных экспериментальных данных.

Заключение диссертационной работы содержит выводы, являющиеся обоснованными и в полной мере отражающими содержание проведенных исследований.

По результатам исследований опубликовано 15 печатных работах, в том числе 6 статей в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации, 8 тезисов докладов на научных конференциях различного уровня. Получен 1 патент на изобретение РФ.

Достоверность работы не вызывает сомнений, обеспечена воспроизводимостью полученных экспериментальных данных и согласованностью с имеющимися в литературе, а также подтверждена использованием комплекса физико-химических методов анализа.

В качестве **замечаний** по работе соискателя можно отметить следующее:

1. Неудачен выбор серной кислоты в качестве катализатора алкилирования бензола бутиловыми спиртами. Есть более технологичные современные катализаторы алкилирования. Тем более, что при алкилировании бензола бутеном-1 автором использована катионнообменная смола. Вызывает также вопрос использование такого большого количества серной кислоты.

2. В работе следовало бы исследовать возможности переалкилирования образующихся ди-, и три замещенных *втор*-бутилбензолов.

3. Неясно, чем обоснован выбор *N*-гидроксифталимида в качестве катализатора при проведении исследований по влиянию различных параметров на процесс окисления *втор*-бутилбензола, а также построении математической (кинетической модели) данного

процесса? Ведь, как указывает сам соискатель, 4-метил- или 4-фенил-*N*-гидроксифталиимид, например, более эффективны в процессе окисления *втор*-бутилбензола. Изучен ли механизм процесса окисления в присутствии различных производных

N-гидроксифталиимида?

4. Почему автором предлагается выделение фенола из продуктов кислотного разложения гидропероксида *втор*-бутилбензола экстракцией, а не вакуумной ректификацией, как это реализовано в промышленности при синтезе фенола и ацетона кумольным способом?

5. С точки зрения технологии химического процесса в работе не хватает аппаратного оформления предлагаемой цепочки превращений, к тому же соискателем в ходе математического моделирования процессов окисления и кислотного разложения определены численные значения констант основных стадий процесса, которые можно использовать при расчете реакционного узла.

Указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы.

В заключение стоит отметить, что диссертационная работа Кабановой В.С. оформлена должным образом, материал изложен логично и последовательно и характеризуется достаточным количеством иллюстративного материала, облегчающего восприятие изложенного. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Использованные в работе методы исследования, подходы и теоретические представления соответствуют современному уровню развития науки в области окисления органических соединений и получения кислородсодержащих продуктов энергосберегающими технологиями. Полученные результаты вносят вклад в развитие процессов жидкофазного окисления углеводородов и могут быть применимы при создании отечественной технологии производства метилэтилкетона совместно с фенолом.

Диссертационное исследование Кабановой Виктории Сергеевны представляет собой самостоятельно выполненную, завершённую научно-квалификационную работу, соответствующую пп. 2, 4, 5, 6 паспорта специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

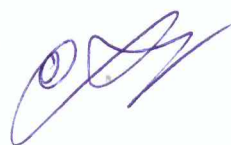
По актуальности, научной новизне и практической значимости диссертационная работа Кабановой В.С. **соответствует** требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет 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.

Диссертация, автореферат и отзыв ведущей организации на диссертацию Кабановой Виктории Сергеевны «Совместный синтез метилэтилкетона и фенола на основе окислительных превращений *втор*-бутилбензола» обсуждены и одобрены на расширенном заседании кафедры «Технологии синтетического каучука» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» 17 ноября 2025 года, протокол №10.

Отзыв подготовлен:

Доктор технических наук по специальности 05.17.04 – Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза, профессор кафедры «Технологии синтетического каучука» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», профессор



Ахмедьянова Раиса Ахтямовна

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Адрес: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, д.68,

Телефон +78432314216, e-mail: office@kstu.ru.

