

В диссертационный совет Д 212.204.02
при Российском химико-технологическом
университете имени Д.И. Менделеева

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию

**Фролова Александра Сергеевича «Гидропероксидный метод получения
ксиленолов совместно с ацетоном», представленную
на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ**

Актуальность тематики.

Изомерные ксиленолы (диметилфенолы) являются важным видом сырья при производстве целого ряда разнообразных продуктов – в первую очередь, антиоксиданты и специализированные полимерные материалы (для электротехники, медицины и других отраслей). Получаемый из ксиленолов три-кселенилфосфат является пластификатором для полимеров и применяется для получения синтетического турбинного масла. Некоторые ксиленоловые изомеры используются как сырье в фармацевтике. Таким образом, ксиленолы занимают свою нишу среди важных сырьевых компонентов промышленного органического синтеза.

В настоящее время ксиленолы получают из фенольных фракций смол коксования и полукоксования. Перспективным является вариант целенаправленного синтеза требуемых ксиленольных изомеров, однако такие технологии до сих пор не внедрены в промышленности. Причиной этого является совершенно недостаточная научная проработка, не позволяющая достигать требуемых для промышленного освоения показателей (выхода, селективности, безопасности, энергоемкости и др.). Это относится и к наиболее очевидному варианту получения ксиленолов – окислению соответствующих алкилароматических производных и последующего

разложения образующихся гидроперекисей, т.е. процессу, аналогичному хорошо изученному и широко применяемому совместному получению фенола и ацетона из изопропилбензола. Однако основная проблема заключается в том, что изопропилксилолы (ИПК) в аналогичных условиях окисляются гораздо труднее, чем изопропилбензол.

Поэтому диссертация Фролова А.С. посвящена решению важной прикладной задачи – созданию научных основ для разработки первой промышленной технологии получения ксиленолов гидропероксидным методом. Соответственно, рассматриваемая работа, безусловно, является актуальной как в теоретическом, так и в практическом плане.

Научная новизна и практическая ценность работы.

В диссертации Фролова А.С. рассмотрены все стадии получения ксиленолов на основе ксилолов гидроперекисным методом: синтез требуемых изомеров ИПК, синтез гидропероксидов ИПК, их выделение из оксидатной массы и кислотное разложение до ксиленолов и ацетона. На всех стадиях достигнуты достаточно высокие выходы требуемых полупродуктов и продуктов. Но к главным научным достижениям рассматриваемой диссертации следует отнести научную новизну результатов, полученных при исследовании ключевой стадии синтеза ксиленолов – окисления ИПК до соответствующих гидропероксидов. При этом автором проведен целый комплекс работ. Сначала показано, что в присутствии гидропероксида изопропилбензола в качестве инициатора скорость жидкофазного окисления изомеров ИПК низка. На основе анализа литературных данных автором диссертации предложено использовать фталимидные катализаторы и определены условия окисления изопропил-о-ксилола, в которых скорость образования гидроперекиси повышается в 2-5 раз, а селективность реакции составляет около 95 % при конверсии до 26 %. Т.е. в предложенных условиях (температура 130 °С, время реакции 1-1,5 ч и содержание катализатора 2 % масс. от загрузки ИПК) окислению подвергается в основном изопропильная группа.. Такие результаты позволили сделать вывод о перспективности

жидкофазного каталитического варианта окисления данного изомера ИПК для промышленного освоения. Следует отметить, что другие изомеры дают в аналогичных условиях значительно более низкие конверсии – для изопропил-мета-ксилола выход гидроперекиси составил 16 %, а для изопропил-пара-ксилола – 6 %.

С целью исследования механизма процесса окисления ИПК при катализе *N*-гидроксифталиимидом были проведены квантово-химические расчеты энтальпии реакций с различными вариантами инициирования (первичного образования радикалов), реакции отрыва атома водорода от углеводородов *N*-оксифталиимидным радикалом и реакции взаимодействия фталиимидов с пероксидными радикалами ИПК. На основе этого предложена наиболее вероятная схема протекания окисления и кинетическая модель реакции окисления. Сделан вывод, что роль *N*-гидроксифталиимида выполняет роль не только катализатора, но и инициатора реакции окисления. Его иницирующая роль заключается во взаимодействии с кислородом с образованием стационарной концентрации *N*-оксифталиимидных радикалов, которые далее взаимодействуют с исходным углеводородом.

Основным отличием кинетического уравнения, выведенного на основе предложенной кинетической модели, от ранее используемых кинетических уравнений для некаталитического жидкофазного окисления ароматических углеводородов с образованием гидроперекисей стало введение постоянной, соответствующей скорости инициирования *N*-гидроксифталиимидом. Кроме этого параметра, были определены значения константы скорости разложения гидропероксида и константы скорости взаимодействия гидропероксидного радикала с углеводородом и с *N*-гидроксифталиимидом, а также доля радикалов, образующихся из одной молекулы гидроперекиси и иницирующих цепной процесс окисления. Расчетные зависимости накопления гидроперекиси ИПК и побочных продуктов от времени в интервале температур 110-140 °С хорошо совпали с экспериментальными кинетическими данными, что стало подтверждением адекватности

предложенной кинетической модели. На качественном уровне расчетные данные соответствуют и экспериментальным данным по соотношению активностей разных изомеров ИПК.

Для проверки возможности выбора наиболее активного катализатора окисления ИПК для различных производных N-гидроксифталимида квантово-химическим методом была рассчитана разность энергий однократно занятой молекулярной орбитали радикала субстрата и радикала катализатора, на основе чего сделан вывод о несколько отличающейся активности разных производных фталимида. Этот вывод был подтвержден и соответствующими экспериментальными данными. С учетом наибольшей доступности незамещенного N-гидроксифталимида (он синтезируется из доступных реагентов – фталевого ангидрида и сульфата гидроксиламина), именно это соединение и было выбран в качестве предпочтительного катализатора. Можно отметить, что предложенный метод оценки каталитической активности фталимидных катализаторов представляет не только практический, но и теоретический интерес.

Автором получен также ряд практически важных результатов. К ним можно отнести определение возможности выделения катализатора за счет выпадения в осадок при охлаждении реакционной смеси и возвращения его в рецикл. Проведено 5 циклов, в ходе которых каталитическая активность выделенного имида не снижалась. Другим практически важным вопросом является выделение синтезированных гидроперекисей из реакционных смесей (оксидатной массы) после отделения катализатора фильтрацией. В работе предложен метод экстракции обводненным метанолом, который обеспечил достаточно высокую эффективность при 4-ступенчатой экстракции при найденных условиях. На основе полученных данных Фроловым А.С. представлена принципиальная схема двух технологических узлов – окисления ИПК и его выделения.

Таким образом, в диссертации представлено достаточное количество новых результатов. Они важны для развития научного направления

жидкофазного окисления ароматических углеводородов, поскольку создают основу для адекватного описания кинетики и повышения эффективности окисления различных полиалкилароматических соединений. При этом совершенно очевидна и значимость полученных результатов для разработки эффективных многостадийных технологий производства ксиленолов, поскольку в работе определены условия достижения хороших показателей при проведении ключевых стадий этого процесса - синтеза и выделения гидроперекисей изопропилксилолов, предложено основанное на достигнутых результатах аппаратное оформление этих стадий.

Достоверность полученных результатов.

Диссертантом в ходе работы в качестве основного метода анализа использованы газовая хроматография, ИК- и ЯМР-спектроскопия ^1H и ^{13}C , химические методы анализа. В диссертации представлены и интерпретированы спектры ряда выделенных продуктов, приведены основанные на комплексном анализе реакционных смесей материальные балансы отдельных стадий процесса. Предложенная кинетической модель окисления изопропилксилолов при катализе N-гидроксифталимидом подтверждена хорошим соответствием расчетных и экспериментальных данных. Для квантово-химических расчетов применялись современные методы. Поэтому достоверность основных полученных результатов не вызывает сомнений.

Замечания по работе.

1. В раздел «Основные результаты и выводы», представленные в конце диссертации и автореферата, наряду с безусловно новыми и интересными данными по окислению изопропилкумолов, включены результаты по алкилированию ксилолов изопропиловым спиртом (№2), по переалкилированию смесей изомерных изопропилксилолов (№3). Эти реакции проводились без варьирования условий, и выбор предлагаемых условий не обосновывается (кроме времени синтеза при алкилировании), что снижает ценность этих результатов.

2. Аналогичное замечание относится к разделам по выделению и кислотному разложению гидроперекисей изопрропилксилолов. Объем полученных экспериментальных данных не позволяет говорить об определении оптимальных условий этих стадий процесса. Например, для экстракции предложен 10 %-ный раствор метанола, хотя нет данных с использованием менее обводненного метанола. По кислотному разложению гидроперекисей изопрропилксилолов фактически представлены только выходы, полученные в одних условиях. Причины сниженного выхода ацетона и способы повышения выхода целевых продуктов не рассмотрены. Более того, в п. 9 «Основных результатов и выводов» указано: «Установлено, что использование высококонцентрированного ГП ИПК позволяет на 15-20 % увеличить выход целевого продукта». Но в тексте диссертации я не обнаружил описания соответствующих результатов.
3. В предложенную в диссертации технологическую схему процесса включены лишь стадии синтеза и выделения изопрропилксилола. Поэтому не понятно, как удалось определить основные технико-экономические показатели всего производства 3, 4-ксиленола и ацетона гидроперекисным методом. Вероятно, необходимо было в текст диссертации включить основные исходные данные для расчета этих показателей и хотя бы краткие пояснения, без которых представленные результаты не очень убедительны.
4. В ряде случаев в тексте диссертации трудно понять, какой источник информации использован. Например, в литературном обзоре на с. 17 не указана ссылка при описании метода «химической ловушки», позволяющего повысить селективность окисления алкилароматических углеводородов. Кстати, было бы интересно проверить для окисления изопрропилтолуолов эффект введения такой ловушки, широко применяемой в настоящее время в промышленных процессах при окислении изопрропилбензола. Другой пример – на с.

30-31 описаны литературные данные по окислению изопропилксилолов с перечислением результатов, в том числе в двух таблицах. Но из текста невозможно понять, из какого источника взята табл. 4.


5. В разделе «Экспериментальная часть» при описании применяемых методов анализа указана хромато-масс-спектрометрия (с. 41), но в тексте диссертации нет данных об использовании данного метода для решения каких-либо задач. Возможно, хромато-масс-спектрометрия применялась для подтверждения схемы превращений ИПК, представленной на с. 59, но тогда следовало представить подтверждающие схему результаты анализов.
6. В автореферате не представлены уравнения исследуемых реакций, что затрудняет его восприятие. Несколько выводов по работе (№ 6, 7, 8) начинаются со слов «Проведен ...», «Изучена ...», «Исследован ...». Лучше конкретно указывать полученные результаты и выводы из них. В ряде мест встречаются неудачные или ошибочные выражения, в частности, на с. 14 – «Металлокомплексные соединения азотсодержащего углерода»; на с. 34 – «загружали углеводородный слой» на с. 35. – «включали охлажденную воду» и ниже - «установку ... несколько раз последовательно сообщали с вакуумным насосом и кислородом для удаления из нее воздуха»; на с. 94 – «при извлечении ГП приблизительно 30 %-ной щелочью» и др. В разделе 6 неудачно расположена часть материала по экстракции - сначала указаны применяемые экстрагенты, затем ряд полученных с их использованием результатов, даны выводы (на с. 98), и только потом описана литературная ссылка 106 с обоснованием выбора применяемых экстрагентов.

Несмотря на перечисленные замечания, ценность основных результатов и научных положений диссертации не вызывает сомнений. Работа имеет прикладной характер и ее результаты можно рекомендовать для

развития и последующего использования при создании в России первого производства ксиленолов гидропероксидным методом.

Полученные автором данные в достаточной степени представлены в научной литературе, в том числе в 7 статьях и 9 тезисах докладов на всероссийских и международных конференциях. Диссертация представляет собой цельную научно-исследовательскую работу. Автореферат полностью отражает ее содержание.

Считаю, что работа Фролова А.С. по актуальности, научной новизне и другим критериям соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям пунктами 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., и паспортом специальности 05.17.04. Автор диссертации Фролов А.С. заслуживает присвоения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.


Официальный оппонент, д.х.н., профессор  О.А.Казанцев
«18» мая 2016 г.

Казанцев Олег Анатольевич, доктор химических наук (специальность 05.17.04 – Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза), профессор, работает заведующим кафедрой «Химическая технология» Дзержинского политехнического института Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева (ДПИ НГТУ). Почтовый адрес: 606026, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49, ДПИ НГТУ; (8313)39-40-95; e-mail: kazantsev@dfngtu.nnov.ru

Подпись Казанцева О.А. заверяю

Начальник отдела кадров ДПИ НГТУ



 П.Е. Попов