

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу
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

Диметилфенолы (ксиленолы) применяются для производства полифенилен-эфирных смол, обладающих высокой теплостойкостью, негорючестью, улучшенными электроизоляционными свойствами, высокой стабильностью. Эти свойства определили применение их в электротехнике, космической технике и автомобилестроении. Ксиленолы используются для получения антиоксидантов и гербицидов. Продукты хлорирования ксиленола используют в производстве бактерицидных препаратов.

Смесь ксиленолов выделяют из продуктов сухой перегонки каменного или бурого угля и горючего сланца. Содержание ксиленолов в жидких продуктах коксования зависит от температуры переработки угля. В коксовой смоле содержится 0,7-0,8 % ксиленолов, а в смоле полукоксования – до 5 %.

Наибольшее количество ксиленолов выделяется при гидрировании угля.

Ксиленолы присутствуют в средней фракции масла, выделяемого в процессе перегонки смолообразных продуктов.

Хотя смеси ксиленолов успешно применяют для производства синтетических смол, для улучшения их качества и для целей получения, например, антиоксидантов, желательны индивидуальные ксиленолы. Однако выделить чистые ксиленолы из их смесей трудно. Для их получения необходимо применять синтетические методы. Так 3,5-ксиленол используют для синтеза негорючих, стойких к радиации теплоносителей и масел, высокоэффективных антиоксидантов, лекарственных препаратов, душистых веществ, красителей и т.д. запатентовано несколько способов получения 3,5-ксиленола, например перегруппировкой изофорона в газовой фазе при 450-600 °С, и атмосферном давлении в присутствии катализатора хромоникелевой легированной стали $X_{12}Cr_{18}Ni_8$ или путем контактирования изофорона в паровой фазе при 525-625 °С с гетерогенным катализатором, содержащим α -оксид алюминия, на который нанесен один или более редкоземельных металлов в сочетании с металлом переменной валентности и щелочным, либо щелочноземельным металлом. 3,5-Ксиленол предложено

получать путем контактирования изофорона с гетерогенным катализатором, который представляет собой оксид кремния, обработанный водяным паром при 200-220 °С и давлении 18-21 атм, на который нанесен оксид железа в количестве от 0,1 до 5 масс. %.

Предложенные методы получения ксиленолов многостадийны, дают невысокие выходы целевых продуктов и в промышленности, практически, не реализованы.

Другим подходом представляется предлагаемый автором гидропероксидный метод получения ксиленолов на основе жидкофазного окисления изопропилксилолов (ИПК).

В промышленности к процессам на основе жидкофазного окисления углеводородов до гидропероксидов следует в первую очередь отнести «Кумольный» процесс совместного получения фенола и ацетона, и «Халкон-процесс» получения оксида пропилена и стирола. Производство фенола и ацетона по кумольной технологии пущено в 1949 г. в г. Дзержинске и до настоящего времени широко используется в мире.

Использование изопропилных производных ксилолов и их третичных гидропероксидов (*трет*-ГП) для получения ксиленолов – **актуальная** проблема технологии органических веществ, включающая получение индивидуальных изомеров ИПК, их окисления до *трет*-ГП и выделение гидропероксидов из продуктов реакции.

Диссертация состоит из введения, 6 глав, выводов и списка использованной литературы. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, включает 24 рисунка, 38 таблиц, список литературы содержит 106 источников.

Во введении обозначена актуальность исследований, цели и задачи работы, обоснована научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

Первая глава представляет литературный обзор и посвящена интенсификации процесса жидкофазного окисления изопропиларенов до ГП в присутствии инициаторов, металлосодержащих и фталимидных катализаторов. В литературном обзоре рассмотрено, относительно недавно предложенное научной школой Yasutaka Ishii (Япония), использование *N*-гидроксифталимида в качестве катализатора в процессах окисления алканов, спиртов, сульфидов и др. На основании проанализированного материала сделан вывод о возможности использования *N*-гидроксифталимида в качестве катализатора окисления алкилароматических углеводородов и определены направления

исследований, связанные с высокоселективным аэробным окислением изопропилксилолов (ИПК) до *трет*-ГП.

Глава вторая – экспериментальная часть, где представлены характеристики использованных в работе веществ, описаны методики проведения экспериментов и анализов. Используемые в работе методики и инструментарий (газо-жидкостная хроматография, ИК-спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия, йодометрическое титрование, ЯМР ^1H -спектроскопия) позволяют говорить о достоверности полученных результатов.

В третьей главе приводятся результаты экспериментальных исследований по синтезу изопропилксилолов алкилированием ксилолов изопропиловым спиртом и изучению влияния на процесс ряда технологических параметров (температуры, соотношения реагентов, продолжительности реакции). Автору удалось найти условия проведения алкилирования и переалкилирования исследуемых смесей углеводородов, обеспечивающие синтез индивидуальных изомеров ИПК с высокими селективностью и выходом.

В четвертой главе приводятся результаты изучения инициированного жидкофазного окисления изопропилксилолов в присутствии гидропероксида изопропилбензола (ГП ИПБ) в качестве инициатора и показано, что при увеличении температуры от 120 до 140 °С скорость окисления углеводорода возрастает примерно в 1,5-2 раза. В этих условиях за 2 часа удается накопить до 12 % ГП ИПК. Селективность образования ГП ИПК при этом не превышает 90-95 %. Основываясь на литературных данных и результатах предшествующих работ, проведенных в Ярославском техническом университете, автор использовал фталимидные катализаторы (*N*-ГФИ и ряд его структурных аналогов) для повышения скорости окисления ИПК и селективности образования *трет*-ГП. В результате удалось повысить скорость накопления ГП ИПК примерно в 2-5 раз по сравнению с использованием в качестве инициатора ГП ИПБ, а селективность – до 95-98 %.

В пятой главе изучена роль *N*-гидроксифталимида в механизме реакции жидкофазного окисления изопропилксилолов и механизм образования *N*-оксифталимидного радикала (PINO^\bullet) и его дальнейших превращений. Квантово-химическим методом PM7 (неограниченный метод Хартри-Фока) были рассчитаны энтальпии реакции инициирования, реакции отрыва атома водорода от углеводородов *N*-оксифталимидным радикалом и реакции взаимодействия фталимидов с пероксидными радикалами ИПК. Результаты квантово-химических расчетов показали, что наибольшей

склонностью к окислению должен обладать изопропил-орто-ксилол, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по жидкофазному окислению различных изомеров ИПК в присутствии *N*-ГФИ. Сделан прогноз структур фталимидных соединений, которые могут обладать каталитической активностью при окислении ИПК.

Предложена математическая модель реакции жидкофазного окисления изопропилкислолов и рассчитаны значения константы скорости разложения ГП.

Шестая глава посвящена выделению и кислотному разложению третичных гидропероксидов изопропилкислолов. На основании полученных данных составлена принципиальная технологическая схема узла окисления и выделения ГП изопропил-орто-ксилола, выполнена предварительная технико-экономическая оценка процесса.

По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей, из них 6 в изданиях, рекомендованных ВАК, 1 заявка на изобретение и 9 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

Научная новизна. Впервые установлено, что жидкофазное окисление ИПК в присутствии *N*-ГФИ сопровождается образованием *трет*-ГП ИПК с селективностью 95-98 %, вплоть до конверсии углеводорода 20-25 %.

Получена математическая модель процесса, адекватно описывающая изменение всех компонентов реакции во времени.

Впервые установлено, что механизм инициирования *N*-ГФИ отличается от механизма действия «классических» инициаторов.

При рассмотрении температурных зависимостей констант скоростей обсуждается возможность проявления туннельного эффекта при переносе атома водорода от ИПК к *N*-оксифталимидному радикалу.

Впервые проведен квантово-химический анализ термодинамики реакции окисления ИПК в присутствии *N*-ГФИ. Предложен метод оценки каталитической активности фталимидных соединений в реакциях жидкофазного окисления ИПК до ГП, с помощью квантово-химического расчета значений разницы энергий однократно занятых молекулярных орбиталей радикалов субстрата и катализатора ($\Delta E_{\text{ОЗМО}}$).

Практическая значимость работы. Предложены пути синтеза индивидуальных изомеров ИПК, что создает реальную основу для высокоэффективного метода синтеза 2,5-, 3,5-, и 3,4-ксиленолов.

Установлено, что в присутствии *N*-ГФИ скорость окисления ИПК в 2-5 раз превосходит аналогичные показатели, достигнутые ранее в отсутствие этого катализатора.

Селективность образования *трет*-ГП ИПК составляет 95-98 % при конверсии углеводорода до 25 %.

Экстракцией водным раствором метанола из продуктов окисления 4-изопропил-1,2-диметилбензола был выделен его *трет*-ГП с концентрацией 95 % и подвергнут кислотному разложению с образованием 3,4-ксиленола и ацетона с выходом 98 % при полной конверсии ГП. Найдено, что использование концентрированной *трет*-ГП ИПК повышает выход целевых продуктов превращения ГП на 10-15 %.

Совокупность полученных данных составляет научно-техническую основу окислительного метода получения ксиленолов и ацетона и существенно расширяет перспективы использования ксилола в синтезе органических соединений.

В качестве замечаний по рецензируемой диссертации можно отметить следующее:

1. Из диссертационной работы не ясны принципы выбора условий проведения процесса алкилирования ксилолов изопропиловым спиртом.

2. В работе нет четко сформулированных преимуществ синтеза изопропилксилолов алкилированием ксилолов изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты в сравнении с другими известными методами.

3. Автор показал, что *N*-гидроксифталимид после реакции может быть повторно использован в процессе окисления. При этом не указано, каково максимальное число циклов работы катализатора без изменения показателей процесса.

4. Совпадает ли характер образующихся побочных продуктов при окислении изопропилксилолов в присутствии гидропероксидного инициатора и *N*-гидроксифталимида?

5. В работе хотелось бы получить ответ на вопрос об отличиях предлагаемого окислительного метода синтеза ксиленолов от известной «Кумольной» технологии получения фенола и ацетона?

6. В автореферате следовало привести уравнения реакций.

Сделанные замечания не снижают общего положительного впечатления о работе, не затрагивают основных положений проведенного исследования.

Работа представляет собой законченное на определенном этапе научное исследование. Научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для теории и практики процессов жидкофазного окисления, в частности в присутствии *N*-ГФИ и существенно расширяют перспективы использования ксилола в синтезе органических соединений.

На основании вышеизложенного считаю, что по объему теоретических и экспериментальных исследований, их актуальности, научной новизне и практической значимости диссертация Фролова А.С. удовлетворяет всем требованиям, установленным п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 Технология органических веществ.

Официальный оппонент
 профессор, доктор химических наук,
 05.17.04 – Технология продуктов тяжелого (или основного)
 органического синтеза

Ю.Л.Зотов

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ВолГТУ»). 400005, Россия, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, кафедра «Технология органического и нефтехимического синтеза», Зотов Юрий Львович – д.х.н., 05.17.04 – «Технология продуктов тяжелого (или основного) органического синтеза». Тел. +7 (8442)248072, e-mail: ylzotov@mail.ru

Подпись Ю. Л. Зотова
 УДОСТОВЕРЯЮ 24.05.2016
 Нач. общего отдела (подпись)