

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор  
Федерального государственного  
бюджетного образовательного  
учреждения высшего образования  
«Московский технологический  
университет»

Н.И. Прокопов  
20 мая 2016



### Отзыв ведущей организации

на диссертацию Фролова Александра Сергеевича, на тему: «Гидропероксидный метод получения ксиленолов совместно с ацетоном», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ - в диссертационный совет Д. 212.204.02 при Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева.

Диметилфенолы (ксиленолы) – крупнотоннажные продукты органического синтеза, которые широко используются в различных областях промышленности. Ксиленолы используются в производстве полимерных материалов, лекарственных препаратов и биологически активных добавок, смазочных материалов и пестицидов.

Предлагаемый в работе гидропероксидный метод получения ксиленолов на основе жидкофазного окисления изопропилксилолов является одним из наиболее перспективных и экономически предпочтительных. Несмотря на это, данный способ получения ксиленолов в органическом синтезе не реализован в связи с трудностями при получении индивидуальных изомеров изопропилксилолов, низкими технологическими показателями процесса их окисления до гидропероксидов и сложностью выделения последних из продуктов реакции. В связи с этим комплекс исследований, направленных на усовершенствование реакций синтеза изопропилксилолов, повышения скорости и селективности жидкофазного окисления их до гидропероксидов и последующего получения ксиленолов совместно с ацетоном является **актуальной задачей**.

Материал диссертации изложен на 124 страницах и состоит из введения, 6-ти глав, основных результатов работы и выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа содержит 38 таблиц, 24 рисунка, а список литературы включает 107 ссылок.

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

**Первая глава** является хорошо написанным литературным обзором, убедительно обосновавшим актуальность проблемы усовершенствования «кумольной» технологии синтеза диметилфенолов. В обзоре сформулированы нерешённые научные и практические задачи для всех этапов процесса и высказано предположение о целесообразности интенсификации процесса окисления изопропилксилолов путем применения *N*-гидроксифталимида в качестве катализатора.

В **экспериментальной части (глава 2)** дана характеристика использованных в работе веществ, представлены методики получения *N*-гидроксифталимида, окисления изопропилксилолов в проточно-замкнутой системе, на установке барботажного типа при атмосферном давлении и на установке типа «УОСУГ» под давлением. Описаны методики проведения анализов. Заметим, что термин «проточно-замкнутая система» не распространён в литературе – речь идёт о реакторе полного смешения, проточном по газу и закрытом по субстрату.

**Третья глава** посвящена синтезу исходных изопропилксилолов. С помощью сочетания реакций алкилирования и переалкилирования автору удалось получить 4-изопропил-1,2-диметилбензол, 2-изопропил-1,4-диметилбензол в чистом виде и 5-изопропил-1,2-диметилбензол с содержанием основного вещества 92 %. Структура соединений доказана с помощью современных методов анализа и сомнений не вызывает. Отмечается, что изопропилксилолы сходного изомерного состава можно также синтезировать путем алкилирования ксилолов пропиленом. Раздел производит очень хорошее впечатление уровнем эксперимента и полученными результатами. Заметим, что схему механизма алкилирования изопропанолом вряд ли следовало приводить по книге А.В. Топчиева 1962 года. Ионы  $R^+$  давно уже называются ионами карбения, а не карбония, свободных ионов  $R^+$  в сольватирующих средах нет так же, как и  $H^+$ , а реакция переноса  $R^+$  на субстрат является реакцией замещения, а не присоединения.

В **четвертой главе** представлены результаты исследований влияния широкого ряда технологических параметров (температуры, концентрации и структуры катализатора, продолжительности реакции) на процесс жидкофазного окисления изопропилксилолов до гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов. Приводится очень большой и систематизированный экспериментальный материал, который позволил автору рекомендовать условия окисления исследуемых углеводородов, обеспечивающие высокую скорость реакции, конверсию углеводородов и селективность образования их гидропероксидов. Полученные данные убедительно свидетельствуют о том, что использование *N*-гидроксифталимида, по сравнению со стандартным для промышленности гидропероксидным инициатором, позволяет в несколько раз повысить

скорость окисления изопропилксилолов при селективности образования их гидропероксидов более 95 %.

**Пятая глава** посвящена изучению роли *N*-гидроксифталимида в окислении изопропилксилолов. Для достижения этой цели автором проведен квантово-химический анализ термодинамики исследуемого процесса с использованием полуэмпирического метода PM7. Предложен метод оценки каталитической активности фталимидных соединений, основанный на расчете значений разности энергий однократно занятой молекулярной орбитали радикала субстрата и радикала катализатора.

Кроме этого, было проведено математическое моделирование процесса окисления изопропилксилолов в присутствии *N*-гидроксифталимида. Определены константы некоторых стадий процесса. На основании полученных данных автор делает вывод, что окисление изопропилксилолов не только инициируется, но и катализируется *N*-гидроксифталимидом. Предложен механизм инициирования. Обсуждается возможность проявления туннельного эффекта при переносе атома водорода от ИПК к *N*-оксифталимидному радикалу.

**В шестой главе** исследуется возможность концентрирования полученных гидропероксидов путем экстракции водными растворами спиртов. Применение вакуумной ректификации, по мнению автора, в данном случае нецелесообразно. Четырехступенчатой экстракцией автору удалось получить гидропероксиды изопропилксилолов с концентрацией свыше 95 %. Завершается диссертационная работа Фролова А.С. изучением кислотного разложения гидропероксидов с образованием ксиленолов и ацетона. Предложены принципиальные схемы узлов окисления изопропилксилолов и выделения образующихся гидропероксидов.

Выводы автора вполне обоснованы, и поэтому работа может быть оценена как завершенное научное исследование.

Публикации по теме диссертации в зарубежных и российских журналах, рекомендованных ВАК, полностью отражают основные результаты работы, а наличие положительного заключения на выдачу патента РФ подтверждают приоритет автора и новизну исследований.

Диссертационная работа Фролова А.С. является цельным и логичным исследованием, которое выполнено на высоком научно-техническом уровне. В работе впервые проведено исследование и научное обоснование процесса жидкофазного окисления изопропилксилолов в присутствии фталимидных катализаторов. Установлено влияние различных технологических параметров (температуры, продолжительности реакции, структуры и концентрации катализатора) на данный процесс. Впервые на основе

проведенного термодинамического, квантово-химического анализа и экспериментальных данных установлено, что в процессе жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов *N*-гидроксифталиimid является селективно действующим катализатором процесса инициирования и участвует также в стадиях продолжения цепи как катализатор, одновременно повышая скорость окисления и селективность образования гидропероксида. Все это составляет **научную новизну** диссертационной работы.

Результаты диссертационной работы отличает высокая **практическая значимость**, которая заключается в разработке эффективного метода получения ксиленолов совместно с ацетоном. Значительный по объёму комплекс проведенных исследований, связанных с синтезом, жидкофазным окислением изопропилксилолов, выделением гидропероксидов и последующим их кислотным разложением до целевых продуктов, подтверждает возможность промышленного использования фталиimidных катализаторов без значительных изменений существующих технологий процессов окисления. Разработана принципиальная технологическая схема узла окисления изопропилксилолов до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталиimida.

В качестве замечаний по рецензируемой диссертации можно отметить следующее:

1. В разделе 5.1 следовало бы сформулировать, какие неясные или противоречивые проблемы автор собирается решать методами квантовой химии. Тримолекулярная реакция (в) (табл. 21) мало вероятно не только по причине низких концентраций катализатора, но также из-за низкой частоты и, следовательно, малой вероятности тройных столкновений молекул, тем более в жидкой фазе. Энтальпия реакции (б) отличается на 85-95 кДж/моль от энтальпии этой же реакции, рассчитанной по данным табл. 20.
2. В разделе 5.2 следовало бы привести полную схему механизма, иначе трудно воспринимается предложенная кинетическая модель. Не ясно, что включает величина  $r_0$ ? Если это скорость стадии (12), она должна зависеть от концентрации  $\text{PINO}^*$ , зависящей от скорости трёх элементарных стадий, и присутствовать в кинетической модели в соответствии и законом действия масс.
3. На рис.13 следовало бы поменять местами функцию и аргумент.

Сделанные замечания не умаляют заслуг диссертанта, полученные им результаты отличаются новизной и оригинальностью. По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.04 «Технология органических веществ» в части

пунктов: 1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических продуктов из разных сырьевых источников; 4. Создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе; 5. Математическое моделирование процессов химической технологии, протекающих в реакторах, разделительных и других аппаратах; 8. Разработка однородных и разнородных технологических схем выделения целевых продуктов высокой степени чистоты и различных фракций.

Общее содержание диссертации, уровень выполнения ее отдельных частей и достигнутые результаты позволяют считать, что она отвечает требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, установленным п. 9 "Положения о порядке присуждения ученых степеней" (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842) и паспорту специальности 05.17.04 - Технология органических веществ.

Таким образом, диссертация А.С. Фролова на соискание ученой степени кандидата химических наук является законченной научно-квалификационной работой, в которой разработан, научно обоснован и экспериментально апробирован способ получения ксиленолов совместно с ацетоном.

Диссертант Фролов Александр Сергеевич заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Отзыв обсужден на заседании кафедры Химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий Московского технологического университета «19» мая 2016 года, протокол № 9.

Председатель заседания

А.К.Фролова

Секретарь заседания

Д.Г.Рудаков