



ведущей организации Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» на диссертационную работу

Кургановой Екатерины Анатольевны,

на тему: «Селективное аэробное окисление алкиларенов до гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов», представленную на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

1. Актуальность темы и цель диссертационной работы:

Жидкофазное аэробное окисление алкиларенов до гидропероксидов (ГП) составляет основу ряда крупнотоннажных нефтехимических производств, а также перспективных методов получения разнообразных кислородсодержащих органических соединений – алкилфенолов, циклических и алифатических кетонов, которые находят широкое применение в различных отраслях химической промышленности.

Яркими примерами использования ГП алкиларенов в качестве промежуточных продуктов являются многотоннажные производства фенола и ацетона («кумольный» метод), стирола и оксида пропилена («халкон-процесс») основной стадией в которых является жидкофазное инициированное окисление до ГП соответственно изопропилбензола (ИПБ) и этилбензола (ЭБ). Именно эта стадия определяет эффективность производства в целом.

Однако, несмотря на значительный практический опыт эксплуатации этих производств, выполнение большого количества научно-исследовательских работ, «загадки» жидкофазного окисления ИПБ и ЭБ до гидропероксидов и поныне разгаданы далеко не полностью, и остаются одними из главных и труднорешаемых для специалистов, работающих в этой области.

Интенсификация этих процессов, применение новых подходов, в том числе и с использованием катализаторов и сегодня являются важными и актуальными при разработке эффективных энерго- и ресурсосберегающих технологий.

Не менее важной проблемой современного органического синтеза является поиск и разработка процессов совместного получения крупнотоннажных продуктов (фенолов, циклогексанола, ацетона) с использованием окислительных превращений других

алкиларенов. Однако исследования в этой области немногочисленны и необходимость их расширения продиктована как научными, так и практическими потребностями.

В этой связи исследование, предпринятое Е.А. Кургановой, следует признать очень своевременным и актуальным, так как оно направлено на решение важной научно-технической задачи – разработку научных и прикладных аспектов селективного аэробного окисления алкиларенов различного строения до ГП в присутствии фталимидных катализаторов.

2. Новизна и достоверность результатов работы:

Для достижения поставленной цели автором работы на хорошем теоретическом и экспериментальном уровне выполнены значительные по объему исследования. Полученные ей новые экспериментальные данные, их теоретическое обобщение, представляют интерес и являются существенным вкладом в развитие теории и практики технологии органических веществ. Новизна результатов и их практическая значимость подтверждены 6 патентами РФ.

Главным и очень важным научным достижением автора является развитие направления высокоселективного аэробного окисления алкиларенов до ГП, принципиальная новизна которого заключается в использовании N-гидроксифталимида (N-ГФИ) и его производных в качестве катализаторов процессов окисления в органическом и нефтехимическом синтезе. В результате систематических исследований жидкофазного аэробного окисления широкого ряда алкиларенов с использованием фталимидных катализаторов доказана каталитическая и иницирующая роль N-ГФИ в реакциях окисления алкиларенов до ГП. Предложена математическая модель окислительного процесса алкиларенов в присутствии N-ГФИ, адекватно описывающая изменения всех компонентов реакции во времени.

Достоверность результатов работы сомнений не вызывает и обеспечена использованием комплекса независимых методов исследований на современном оборудовании, воспроизводимостью экспериментальных данных, статистической обработкой результатов эксперимента и их интерпретацией на основе современных теоретических представлений.

3. Практическая значимость

Практическая значимость работы заключается в том, что автором разработано новое перспективное направление высокоселективного аэробного окисления алкиларенов в присутствии органических катализаторов (N-гидроксифталимид и его производные) до ГП, которые являются исходными соединениями в производстве крупнотоннажных продуктов органического и нефтехимического синтеза – ацетона и циклогексанона, фенола и его метильных и диметильных производных. В диссертации имеются акты и заключения, подтверждающие эффективность предложенного метода получения гидропероксидов алкиларенов и возможность их практического применения.

4. Оценка содержания диссертации:

Диссертационная работа изложена на 318 страницах печатного текста, включает 101 таблицу и 75 рисунков, состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы из 211 наименований и приложения.

Во *введении* автором работы представлено обоснование актуальности темы исследования, цель и задачи работы, научная новизна, теоретическая и практическая значимость, рассмотрена степень разработанности темы исследования. В этом же разделе описана методология и методы исследования, представлены положения, выносимые на защиту, отмечена степень достоверности и апробация результатов, указано количество публикаций по теме исследования.

Первая глава диссертационной работы представляет собой литературный обзор. В данном разделе представлен анализ работ, посвященных окислению алкиларенов до гидропероксидов и способам интенсификации данного процесса, вопросам алкилирования толуола изопропиловым спиртом, способам получения метилфенолов и областям их применения, а также использованию *N*-гидроксифталимида в качестве катализатора в процессах окисления алканов, спиртов, сульфидов, алкиларенов и при эпоксидировании, окислении алкенов. В обзоре использованы ссылки из российских и зарубежных изданий, он охватывает широкий временной интервал. На основе анализа литературных данных автор обоснованно делает вывод о том, что потенциальные возможности интенсификации процессов окисления алкиларенов до гидропероксидов с использованием катализаторов далеко не исчерпаны и до настоящего времени не найдено эффективного катализатора, в присутствии которого можно одновременно достичь высокой селективности образования гидропероксида, скорости окисления и конверсии углеводородов.

Во *второй главе* диссертационной работы автором изложены результаты проведенных исследований. Описаны закономерности процесса аэробного окисления кумола до гидропероксида в присутствии фталимидных катализаторов и рассмотрен механизм данной реакции, а также приведены результаты исследований аэробного окисления этилбензола, катализируемого фталимидными соединениями. Установлено, что использование фталимидных катализаторов при окислении кумола и этилбензола позволяет примерно в 2 раза повысить скорость реакции и конверсию углеводородов при селективности образования гидропероксидов 90-95 %, что представляет практическую ценность для усовершенствования совместного производства фенола и ацетона, стирола и оксида пропилена. На основе компьютерного моделирования узла окисления кумола установлено, что использование *N*-гидроксифталимида позволит снизить рецикл кумола и увеличить выработку гидропероксида на 40-46 %, уменьшить тепловую нагрузку на колонну выделения гидропероксида на 20 %, что в конечном итоге может привести к снижению расхода энергии на производство гидропероксида на 40-42 %.

Практический и научный интерес представляют результаты научных исследований по разработке «цимольного» метода получения крезолы и ацетона. Соискателю удалось решить основные проблемы, до сих пор сдерживающие реализацию данного метода в

промышленности. Предложен и разработан альтернативный способ получения изопропилтолуола на основе алкилирования толуола изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты. В результате удается получить смесь изомеров изопропилтолуола (70-65 % масс. – *мета*-, 29-33 % масс. – *пара*-, 1-2 % масс. – *орто*-изомера), близкую по своему составу к продуктам алкилирования толуола пропиленом в присутствии хлористого алюминия. Установлено, что использование *N*-гидроксифталимида позволяет примерно в 2 раза повысить скорость окисления как *пара*-изопропилтолуола, так и смеси изомеров, по сравнению с использованием в качестве инициатора гидропероксида изопропилбензола. При этом конверсия углеводорода составляет 20-25 %, а селективность образования третичного гидропероксида находится на уровне 90-95 %. Разработан и экспериментально апробирован метод выделения третичного гидропероксида изопропилтолуола из продуктов окисления с помощью экстракции. Показано, что экстракцией водным раствором метанола (с эффективностью 98 %) из продуктов окисления *пара*-изопропилтолуола может быть выделен третичный гидропероксид с концентрацией 90-95 %. Полученные результаты создают реальные предпосылки для реализации «цимольного» метода совместного получения *пара*-крезола и смеси *мета*-, *пара*-крезолов совместно с ацетоном в промышленных масштабах органического и нефтехимического синтеза.

Также представлены результаты исследований процесса аэробного окисления изопропилксилолов. Установлено, что применение фталимидных катализаторов позволяет примерно в 2-3 раза повысить скорость окисления изопропилксилолов по сравнению с их окислением в присутствии гидропероксидного инициатора, при этом селективность образования третичного гидропероксида составляет более 90 %. Экспериментально апробировано выделение гидропероксидов изопропилксилолов из продуктов окисления методом экстракции. Четырехступенчатой экстракцией 90 %-ными водными растворами метанола или этанола из продуктов окисления удалось выделить гидропероксид с концентрацией 95-97 %.

Заключительная часть второй главы диссертации посвящена разработке принципиально новых и перспективных методов синтеза фенола и его метильных производных совместно с циклогексаноном. Доказана принципиальная возможность использования аэробного жидкофазного окисления циклогексилароматических углеводородов для получения данных продуктов. Рекомендовано и экспериментально подтверждено, что *N*-гидроксифталимид можно использовать для интенсификации процессов жидкофазного окисления различных циклогексилароматических углеводородов до гидропероксидов.

В *третьей главе* (экспериментальной части) описаны характеристики исходных веществ, методики синтеза, выделения и исследования окисления алкиларенов как чистым кислородом, так и кислородом воздуха на различных установках с металлическими и стеклянными реакторами, методики проведения анализов.

Главное, что хотелось бы отметить – работа Е.А. Кургановой выполнена на хорошем экспериментальном уровне и с хорошим инструментальным сопровождением (газо-жидкостная хроматография, ИК спектроскопия, ЯМР ^1H спектроскопия, хромато-масс-

спектрометрия и др.), что обеспечивает полученным данным надежность и достоверность.

В разделе «**Заключение**» подведен итог по выполненным исследованиям, сформулированы основные выводы и отмечаются перспективы развития темы. Выводы по работе полностью соответствуют полученным экспериментальным данным, а также сделанным на их основе теоретическим обобщениям, а их обоснованность вытекает из достоверности этих данных и корректности их обсуждения.

5. Публикации, отражающие содержание диссертации

Основное содержание диссертации опубликовано в 77 печатных работах, в том числе в 30 статьях из них 29 в изданиях, рекомендованных ВАК, в 41 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях и в 6 патентах на изобретения РФ.

Диссертационная работа аккуратно оформлена, написана научным языком, материал изложен логично и последовательно, в тексте имеется большое количество иллюстративного материала и таблиц, что облегчает восприятие материала. Диссертация содержит большой экспериментальный материал, который получен с использованием современных методов исследования. Автореферат полностью отражает содержание диссертации, отличается информативностью и ясностью изложения.

6. Соответствие паспорту специальности

Диссертационная работа Е.А. Кургановой в полной мере соответствует паспорту специальности 05.17.04 – Технология органических веществ и конкретно, по пунктам:

1. Разработка технологий производства всей номенклатуры органических продуктов из различных сырьевых источников.
2. Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности.
3. Создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе.

Принципиальных замечаний, ставящих под сомнение выводы работы, нет. Вместе с тем, некоторые вопросы и замечания хотелось бы отметить:

1. В работе следовало бы представить сравнительные данные по окислению алкиларенов до гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов и других известных каталитических систем.
2. Недостаточное внимание в диссертационной работе уделено вопросам растворимости *N*-гидроксифталимида в исследуемых углеводородах. Не ясно, претерпевает ли катализатор какие-либо изменения в своей структуре в процессе окисления. Какова доступность *N*-гидроксифталимида?

3. В работе подробно исследованы закономерности окисления алкиларенов в присутствии *N*-гидроксифталимида, тогда как, его производные изучены менее подробно. Какова перспектива их будущего использования в промышленных процессах?

4. Замечания оформительского плана:

с. 19, 56, 64, 71, 72, 73, 78, 131, 274 – ошибки при написании.

с. 96 – ранее гидроксифталимид обозначался как N-ГФИ, а в данном разделе он приводится как NHPI.

с. 85, 86 – что за термин «всас»?

Затруднительно ориентироваться в литературных ссылках, так как не отмечены свои работы.

Сделанные замечания носят рекомендательный характер и не влияют на общую положительную оценку работы.

Полученные в работе результаты могут быть использованы в Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Самарском государственном техническом университете, Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева, Уфимском государственном нефтяном техническом университете, ООО «Саратоворгсинтез» дочернее предприятие ПАО Лукойл, ОАО «Татнефтехиминвестхолдинг», а также на других предприятиях и в организациях, занимающихся исследованиями в области органического и нефтехимического синтеза. Материалы диссертации могут быть рекомендованы для использования в лекционных курсах по технологии основного органического и нефтехимического синтеза и каталитическим реакциям.

На основании вышеизложенного можно сделать вывод о том, что диссертация Кургановой Е.А. «Селективное аэробное окисление алкиларенов до гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований разработаны фундаментальные и прикладные аспекты химии и технологии высокоселективного метода аэробного окисления алкиларенов до гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов. Совокупность полученных результатов можно квалифицировать как новое научно-обоснованное техническое решение, направленное на усовершенствование процессов получения гидропероксидов и продуктов их превращений, что позволит в дальнейшем интенсифицировать технологии производства важных мономеров на Российских предприятиях. Диссертационная работа отвечает требованиям ВАК РФ, включая п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор, Курганова Екатерина Анатольевна, безусловно, заслуживает присуждения ей ученой степени доктора химических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Диссертационная работа, автореферат и отзыв обсуждены на совместном заседании кафедр Технологии тонкого органического синтеза и Органической химии Ивановского

Доктор химических наук (05.17.05 – технология продуктов тонкого органического синтеза), профессор
Заведующий кафедрой технологии тонкого органического синтеза
e-mail: ttos@isuct.ru
тел. 8-905-108-57-07

[Signature]

Доктор химических наук (02.00.03 – Органическая химия),
профессор
Главный научный сотрудник кафедры органической химии
e-mail: semeikin@isuct.ru



153000, Ивановская область, г. Иваново, пр. Шереметевский, 7, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», www.isuct.ru.

Подписи Шапошникова Г.П. и Семейкина А.С. заверяю

Ученый секретарь диссовета Д 212.063.07

Данилова Елена Адольфовна



15.05.2017