

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертацию Залялиева Ильдара Наилевича
на тему «Каталитическое влияние 2-этилгексаноатов и комплексов краун-эфиров металлов 2 и 12 групп на кинетику окисления этилбензола»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность избранной темы

Диссертация посвящена одному из ключевых процессов современного нефтехимического синтеза – жидкофазному окислению этилбензола до гидропероксида этилбензола, являющемуся первой стадией Halcon-процесса совместного получения окиси пропилена и стирола. Несмотря на широкое промышленное применение, эта стадия характеризуется невысокой селективностью (82-86%) при ограниченной конверсии (10-15%), а попытки ее интенсификации с помощью традиционных катализаторов (соединения переходных металлов, N-гидроксифталиimid) либо приводят к неселективному распаду целевого гидропероксида этилбензола, либо осложнены низкой растворимостью и высокой стоимостью.

Поэтому поиск эффективных, селективных и доступных катализаторов окисления этилбензола, а также глубокое кинетическое исследование механизма их действия является **актуальной задачей**, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение. Автор сосредоточился на двух классах гомогенных катализаторов – 2-этилгексаноатах металлов 2 и 12 групп (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd) и комплексах дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba. Выбор этих соединений обоснован их высокой растворимостью в углеводородах, простотой синтеза и ранее показанной эффективностью при окислении кумола, однако для этилбензола систематические исследования отсутствовали.

Оформление, структура и содержание диссертации. Соответствие содержания автореферата содержанию диссертации

Оформление диссертации и автореферата выполнено в соответствии с ГОСТ Р 7.0.11-2011. Содержание автореферата полностью соответствует содержанию диссертации

В работе 135 страниц машинописного текста, она включает в себя 31 рисунок и 12 таблиц. Построена традиционно: введение, 3 главы (литературно-аналитический обзор, экспериментальная часть, результаты и их обсуждение), заключение, список литературы (140 источников). В работу включены 2

приложения, раскрывающие детальные особенности подготовки некоторых веществ для проведения кинетических экспериментов и обоснование параметров массопередачи кислорода из газовой фазы в жидкую.

Во **Введении** приведена информация об актуальности и степени разработанности темы исследования, цели и задачах диссертации, научной новизне, теоретической и практической значимости, методологии и методах исследования, защищаемых научных положениях, достоверности результатов и обоснованности защищаемых положений, личном вкладе автора, соответствии диссертации специальности, апробации результатов на конференциях, публикациях, структуре и объеме работы.

В **Главе 1**, литературно-аналитическом обзоре, рассмотрены промышленная востребованность процесса окисления этилбензола молекулярным кислородом, современные достижения в области катализа окисления этилбензола и проблемы, которые могут решаться методами кинетического моделирования в области окисления углеводородов

Глава 2, экспериментальная часть, описывает исходные вещества, их подготовку, экспериментальную установку по исследованию кинетики окисления этилбензола, методику проведения экспериментов на ней, методику кинетического эксперимента по разложению гидропероксида этилбензола, методики хроматографического и иодометрического анализов проб реакционных смесей.

В **Главе 3** детально описываются результаты решения задач диссертации.

Заключение содержит выводы по работе как ответы на поставленные задачи. Кроме того, в заключении приведена информация о перспективах развития темы исследования.

Научная новизна исследования и полученных результатов

В ходе диссертационного исследования соискателем получены следующие результаты, обладающие научной новизной.

1. Построена и параметризована по экспериментальным данным кинетическая модель окисления этилбензола кислородом воздуха в присутствии двух серий катализаторов – 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы. Модель представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих 17 реакций (при катализе 2-этилгексаноатами) или 20 реакций (при катализе комплексами краун-эфиров), включая образование промежуточных аддуктов, зарождение, продолжение и обрыв цепей, а также дезактивацию катализаторов. Путем решения обратных кинетических задач

определены физически обоснованные значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации для каждой реакции и каждого катализатора.

2. С помощью кинетического моделирования показано, что для 2-этилгексаноатов Mg, Ca, Zn существуют оптимальные начальные концентрации, выше которых скорость образования гидропероксида падает из-за превалирования его распада над образованием; для 2-этилгексаноатов Sr, Ba, Cd наблюдается плато, а для комплексов краун-эфиров – монотонное увеличение скорости. Это позволяет сформулировать четкие критерии выбора начальной концентрации катализатора.

3. Количественно обоснована роль исследованных катализаторов: они ускоряют образование оксильных и пероксильных радикалов за счет распада промежуточного аддукта «гидропероксид этилбензола – катализатор». Показано, что ключевой целевой реакцией остается взаимодействие этилбензола с пероксильным радикалом, а ключевыми реакциями, определяющими селективность – та же реакция и образование метилфенилкарбинола и ацетофенона из радикалов.

4. Установлены закономерности каталитической активности в зависимости от температуры и начальной концентрации катализатора, интерпретированные на основе физико-химических свойств катионов (кислотность по Льюису, ионный радиус, электронная конфигурация, склонность к олигомеризации карбоксилатов и стабильность краун-эфирных комплексов). Показано, что объединенные ряды активности отражают конкуренцию этих факторов.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций

Достоверность результатов обеспечивается:

- использованием строгой методологии кинетического моделирования, основанной на решении прямых и обратных кинетических задач с применением неявного метода BDF 5-го порядка и метода прямого поиска Хука-Дживса;

- согласованностью расчетных кривых с экспериментальными данными по концентрациям гидропероксида этилбензола, метилфенилкарбинола и ацетофенона, полученными независимыми методами (газожидкостная хроматография и иодометрическое титрование); средняя относительная погрешность не превышает 25%, что признано автором допустимым для сложных радикально-цепных процессов;

- проверкой чувствительности модели методом интервалов неопределенности, что позволило исключить из схемы реакции, не влияющие на кинетику;

- обоснованным выбором начальных приближений и ограничений при решении обратных кинетических задач.

Научные положения, выносимые на защиту (три положения), логически вытекают из полученных результатов и подкреплены расчетами. Выводы диссертации (3 основных вывода) полностью соответствуют поставленным задачам и не содержат внутренних противоречий. Рекомендации по выбору оптимальных катализаторов (2-этилгексаноат Sr и комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca, начальная концентрация 5 ммоль/л, температура 428 К) аргументированы количественными критериями: сохранение селективности ~ 83% и сокращение времени достижения конверсии 10% с 1.5 ч до 0.86 и 0.5 ч соответственно.

Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертации

Значимость работы для области науки, представленной пунктами 1 и 2 паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (теоретическая значимость работы), заключается в том, что кинетическая модель не только описывает экспериментальные данные, но и позволяет интерпретировать влияние строения катализатора (природа металла, лигандное окружение, олигомеризация, стабильность комплекса) на скорость и селективность процесса. Предложенный подход может быть распространен на другие алкилароматические углеводороды и другие классы гомогенных катализаторов. Полученные кинетические параметры могут служить основой для квантово-химического моделирования элементарных реакций.

В аспекте практической значимости работа содержит:

- обоснованные рекомендации по использованию 2-этилгексаноата Sr и комплекса дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca в промышленном процессе окисления этилбензола;

- условия дезактивации катализаторов (большинство дезактивируются за 1 час, что позволяет не опасаться их влияния на последующие стадии Halcon-процесса).

Кроме того, построенная кинетическая модель может быть встроена в технологический симулятор для оптимизации режимов и оценки экономической эффективности.

Публикации и апробация результатов диссертации

Результаты работы апробированы на всероссийских и международных конференциях (это подтверждается 6 тезисами докладов) и опубликованы в 3 статьях в рецензируемых журналах (1 статья в «International Journal of Chemical Kinetics» и 2 статьи в «Вестнике технологического университета»). Публикации отражают основное содержание диссертации.

Несмотря на высокий общий уровень, по существу работы можно задать несколько вопросов, не снижающих ее научной ценности:

1) Параметры Аррениуса определены в диапазоне 363-393 К, а промышленные рекомендации даны для 428 К. Проверилась ли гипотеза о постоянстве энергии активации в этом расширенном диапазоне, и не может ли изменение механизма при высоких температурах привести к систематической ошибке прогноза?

2) Поскольку работа отталкивается от известных кинетических схем окисления кумола, возникает вопрос: проведено ли количественное сопоставление найденных констант скоростей реакций для процесса окисления этилбензола с литературными значениями для кумола?

3) Чем всё же обусловлен выбор именно 2-этилгексаноатов и комплексов дибензо-18-краун-6 эфиров? В литературном обзоре автор ссылается на аналогию с процессом окисления кумола.

4) В диссертации констатируется, что кинетическая модель «в целом удовлетворительно описывает экспериментальные данные в пределах погрешности 25%», однако отсутствует детальный анализ случаев, когда расхождения носят систематический, а не случайный характер (например, на рисунках видны отклонения расчетных кривых от экспериментальных точек в начальный период процесса и при высоких температурах). Проводился ли анализ природы этих расхождений? Могут ли они указывать на пропущенные элементарные стадии, неучтенные эффекты массопереноса и т.п.?

5) Какие манипуляции, процедуры подразумеваются при подготовке проб в соответствии с ГОСТ 15150-69 «Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.»?

6) Какие каталитические системы используются в промышленности и срок их службы? На стр. 22 вещества перечислены как «соединения Ni, Co, Mn и др.». И какие преимущества у катализаторов, предлагаемых соискателем в результате работы?

7) Не рассматривается влияние природы катализатора на параметры А и Е таблицы 1.

Заключение

Диссертация Залялиева Ильдара Наилевича представляет собой завершённое исследование, в котором решена важная и имеющая значение для кинетики и катализа процессов окисления углеводородов задача – создана и параметризована кинетическая модель каталитического окисления этилбензола, позволившая количественно интерпретировать влияние природы металла и лигандного окружения на скорость и селективность процесса, а также обоснованно рекомендовать эффективные катализаторы для этой стадии промышленного Halcon-процесса.

По актуальности, научной новизне, объёму и достоверности полученных результатов, теоретической и практической значимости, опубликованным работам диссертация является научно-квалификационной работой и полностью соответствует критериям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции). Соискатель, Залялиев Ильдар Наилевич, достоин ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

кандидат химических наук
(специальность 1.4.14. (02.00.15) Кинетика и катализ),
старший научный сотрудник НИЛ Материалы
для водородной энергетики и традиционной
энергетики с низким углеродным следом /
сектор аккумулирования водорода в жидком носителе
Химического института им. А.М. Бутлерова

8-917-265-98-52, e-mail: ger-avg91@mail.ru



ПОДПИСЬ
А.В. Борецкая
Горошко И.И.

Борецкая Августина Вадимовна

02.06.2026

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» (420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18; тел.: +7 (843) 233-71-09, <https://kpfu.ru>, e-mail: public.mail@kpfu.ru)

Вход. № 05-9004
« 03 » 06 2026 г.
подпись