

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **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 темы диссертации.** Гидропероксидный метод получения оксида пропилена и стирола (Halcon-процесс) является одним из наиболее востребованных в промышленности. Ключевая стадия в этом методе – жидкофазное окисление этилбензола кислородом воздуха до гидропероксида этилбензола – вынужденно протекает при температурах 413-433 К и ограничена конверсией на уровне 10-15%, что обусловлено взрывоопасностью накапливающегося гидропероксида этилбензола и протеканием побочных реакций, снижающих селективность до 82-86%. Дальнейшее увеличение конверсии приводит к резкому падению выхода целевого продукта, что делает стадию окисления основным «узким местом» всего производства. В связи с этим поиск способов интенсификации окисления этилбензола при сохранении высокой селективности и безопасности процесса остается **актуальной задачей**. Целесообразным решением этой задачи является использование катализаторов. В частности, в диссертации эта задача решена с использованием 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп (Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd) и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы (Ca, Sr, Ba).

**Структура и содержание диссертации.** Диссертация изложена на 135 страницах, содержит 31 рисунок и 12 таблиц, состоит из введения, 3 глав, заключения, списка литературы из 140 наименований, 2 приложений.

**Введение** содержит все необходимые пункты, согласно ГОСТ 7.0.11-2011.

**Глава 1** представляет собой аналитический обзор литературных источников, посвященный промышленной востребованности процесса окисления этилбензола, систематизации данных о технологических ограничениях этого процесса, существующим подходам к его интенсификации с использованием гетерогенных и гомогенных катализаторов и современным методам кинетического моделирования радикально-цепных процессов окисления углеводов. Глава завершается формулировкой пробелов в знаниях, которые определяет данная диссертационная работа.

В **главе 2** дана информация о методиках подготовки исходных веществ и проведении кинетических экспериментов.

Центральная глава – **глава 3** – содержит результаты решения прямых и обратных кинетических задач, кинетический и физико-химический анализ результатов и рекомендации по использованию рассмотренных катализаторов в промышленности.

Основные результаты диссертации и перспективы развития исследования отражены в **заключении**.

**Научная новизна исследования и полученных результатов.** Главная научная новизна исследования заключается в получении массива данных, расширяющего фундаментальные представления в области химической кинетики и гомогенного катализа радикально-цепного процесса окисления этилбензола. Впервые установлены количественные закономерности каталитического действия рассматриваемых соединений непереходных металлов.

В диссертации впервые создана, верифицирована и параметризована единая кинетическая модель окисления этилбензола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп, а также комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы. Модель представляет собой жесткую систему нелинейных дифференциальных уравнений, учитывающую образование промежуточных каталитических аддуктов, классические стадии зарождения, продолжения и обрыва цепи, молекулярные реакции дезактивации катализаторов, а также массоперенос кислорода из газовой фазы.

Впервые показано, что ключевая роль рассматриваемых катализаторов сводится к увеличению стационарных концентраций оксильных и пероксильных радикалов за счет распада промежуточного аддукта «гидропероксид этилбензола + катализатор», при этом ключевые реакции в отношении образования целевого продукта и селективности остаются идентичными некаталитическому процессу.

Впервые обнаружена принципиальная разница в кинетическом поведении двух классов катализаторов: для 2-этилгексаноатов выявлена нелинейная зависимость скорости образования целевого продукта от начальной концентрации (существование оптимума и последующего выхода на плато), обусловленная конкуренцией реакций образования и распада гидропероксида этилбензола; для краун-эфирных комплексов зависимость носит монотонный характер, что свидетельствует о превалировании зарождения цепей над побочным разложением гидропероксида этилбензола.

Важным новым научным результатом является интерпретация каталитической активности на основе фундаментальных свойств катионов металлов и физико-химических свойств катализаторов в целом.

**Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций.** Научные положения, выводы и рекомендации обладают высокой степенью обоснованности и достоверности, поскольку исследование выполнено на современном научно-техническом уровне с применением актуального математического аппарата химической кинетики. Результаты кинетического моделирования демонстрируют устойчивое согласование с экспериментальными данными, полученными методами газожидкостной хроматографии и иодометрического титрования (средняя относительная погрешность не превышает 25%).

Представленный в работе обширный массив расчетных кинетических кривых, концентрационных профилей короткоживущих радикалов и скоростей элементарных реакций позволил детально раскрыть механизм каталитического действия, количественно оценить влияние температуры процесса и начальной концентрации катализатора на конверсию этилбензола и селективность, а также подтвердить все защищаемые научные положения. Сформулированные выводы корректно структурированы, научно аргументированы и точно отражают содержание работы, напрямую отвечая на поставленные цель и задачи.

#### **Значимость для науки и практики выводов и рекомендаций диссертации**

Выводы и рекомендации диссертации вносят фундаментальный вклад в развитие химической кинетики радикально-цепных процессов окисления алкилароматических углеводородов и в углубление представлений о механизмах гомогенного катализа соединениями непереходных металлов. Разработанная модель создает надёжный теоретический фундамент для дальнейшего выявления взаимосвязей «структура – реакционная способность» методами квантовой химии.

Выводы и рекомендации диссертации обладают **практической ценностью**, что связано с направленностью диссертации на решение актуальной технологической задачи интенсификации окисления этилбензола как стадии гидропероксидного метода получения оксида пропилена и стирола (Halcon-процесса). Во-первых, на основе вычислительных экспериментов, имитирующих промышленные условия, научно обоснованы рекомендации по выбору катализаторов. Для промышленного внедрения предложены 2-этилгексаноат Sr и комплекс дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридом Ca. Эти системы обеспечивают сохранение селективности на уровне некаталитического процесса (около 83%) и сокращают время достижения промышленной конверсии 10% с 1.5 ч (без катализатора) до 0.86 и 0.5 ч соответственно, что эквивалентно повышению производительности в 1.7-3 раза.

Во-вторых, установлено, что все исследованные катализаторы дезактивируются в ходе процесса за 1-4 часа. Это критически важный практический вывод означает, что катализаторы не будут оказывать влияния на последующие стадии Halcon-процесса.

В-третьих, разработанная кинетическая модель может быть непосредственно встроена в цифровые модели технологического процесса для предиктивного управления реактором окисления этилбензола. Это открывает возможности для оптимизации режимных параметров (температура, начальная концентрация катализатора, скорость подачи воздуха) в реальном времени, минимизации образования побочных продуктов и повышения энергоэффективности производства.

В-четвертых, полученные результаты создают научно-обоснованную базу для масштабирования лабораторных данных до промышленного уровня. Выявленные закономерности влияния температуры и начальной концентрации катализатора позволяют целенаправленно планировать пилотные испытания, сокращая количество дорогостоящих натуральных экспериментов.

В-пятых, экономический эффект от внедрения рекомендованных катализаторов может быть достигнут за счет: а) увеличения производительности существующих реакторов без капитальных вложений; б) снижения энергозатрат благодаря возможности работы при более низких температурах при сохранении конверсии; в) уменьшения потерь сырья при поддержании высокой селективности. При этом низкая стоимость и доступность 2-этилгексаноатов и краун-эфирных комплексов делают их привлекательными для промышленного применения по сравнению с дорогостоящими катализаторами на основе переходных металлов.

**Полнота изложения основных результатов диссертации в опубликованных трудах.** По материалам диссертации опубликовано 9 работ, из них 3 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России для размещения материалов диссертаций (включая публикацию в ведущем международном журнале по химической кинетике – International Journal of Chemical Kinetics, индексируемом в базах Scopus и Web of Science), и 6 тезисов докладов в сборниках материалов всероссийских и международных научных конференций. Основные научные положения, результаты кинетического моделирования и практические рекомендации, выносимые на защиту, в полном объеме отражены в указанных публикациях.

По диссертации возникли следующие **вопросы и замечания**.

1. Указанная максимальная средняя относительная погрешность (25%) является достаточно высокой для задач кинетического моделирования. Проводился ли анализ систематических отклонений (не случайных ошибок) и выявлялись ли условия, при которых расхождения превышают указанный порог?

2. Исследование выполнено только при атмосферном давлении, тогда как промышленный процесс протекает при давлении 0.3-0.4 МПа. Влияние давления на константы скоростей элементарных реакций и коэффициент массопередачи кислорода не учтено. При масштабировании потребуются полная репараметризация модели.

3. Реакции (18)-(20), описывающие образование неактивных аддуктов с ацетофеноном, введены только для краун-эфирных комплексов. Чем обосновано отсутствие аналогичных реакций для 2-этилгексаноатов, если продукты процесса окисления одинаковы в обоих случаях?

4. Несмотря на детальное изложение результатов кинетического моделирования для двух классов катализаторов (2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы), отсутствует систематизированный сопоставительный анализ их эффективности в условиях, приближенных к промышленным. В частности, не представлено: а) сводной таблицы или диаграммы, напрямую сопоставляющей ключевые технологические показатели; б) критериев предпочтительности одного катализатора перед другим с учетом не только кинетической эффективности, но и практических аспектов: например, сложности выделения из реакционной смеси, влияния на последующие стадии Halcon-процесса; в) рекомендаций по выбору катализатора в зависимости от целевых приоритетов технологического режима: максимальная производительность (минимальное время

достижения заданной конверсии) или максимальная селективность (минимизация потерь сырья).

5. Кинетическая модель постулирует существование промежуточных каталитических аддуктов. Имеются ли независимые спектроскопические или хроматографические доказательства образования этих соединений, или их наличие основано исключительно на «кинетической подгонке»?

Возникшие вопросы и замечания не влияют на положительную оценку выполненной работы и не ставят под сомнение выводы и защищаемые положения диссертации.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации. Диссертация и автореферат оформлены согласно ГОСТ 7.0.11-2011.

**Заключение.** Диссертационная работа Залялиева Ильдара Наилевича является завершенной научно-квалификационной работой, в которой решена актуальная и важная для кинетики и катализа задача обоснования и анализа механизма каталитического действия 2-этилгексаноатов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы в окислении этилбензола на основе комплексного сопоставления результатов, полученных экспериментально, а также с использованием кинетического моделирования.

Диссертационная работа отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции). Автор диссертации, Залялиев Ильдар Наилевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Доктор химических наук (1.4.4 (02.00.04) Физическая химия),  
доцент (1.4.4 (02.00.04) Физическая химия),  
профессор кафедры физической химии  
и химической экологии  
ФГБОУ ВО «Уфимский  
университет науки и технологий»  
Радиевна

*Хайруллина* Хайруллина Вероника

25.05.2026

Тел.: 8-963-906-65-67, 8 (347) 229-96-94;  
e-mail: veronika1979@yandex.ru, KHajrullinaVR@uust.ru

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» (ФГБОУ ВО «УУНиТ»)  
Почтовый адрес: 450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32;  
Телефон: 8 (347) 229-96-16, 8 (347) 272-63-70, <https://uust.ru>, e-mail: [rector@uust.ru](mailto:rector@uust.ru)

Подпись Хайруллиной В.Р. заверяю:  
Ученый секретарь Ученого совета  
ФГБОУ ВО «УУНиТ»,  
кандидат филологических наук, доцент



Вход. №05-8989  
«02» 06 2026 г.  
подпись *Ефименко*

Ефименко Н.В.