



«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор РХТУ им. Д.И. Менделеева

С.Н. Филатов

» 05 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Залялиева Ильдара Наилевича
«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 исследования и ее связь с планами соответствующих отраслей науки и народного хозяйства

Диссертация Залялиева И.Н. нацелена на решение давней актуальной задачи промышленного катализа – ускорение окисления этилбензола до его гидропероксида без потери селективности. Halcon-процесс дает миру тонны окиси пропилена и стирола, но его первая стадия работает на пределе: конверсия не выше 15%, иначе гидропероксид этилбензола начинает взрывоопасно разлагаться. Любая попытка добавить катализатор обычно приводит к обратному эффекту – гидропероксид этилбензола распадается еще быстрее.

Диссертант предлагает неожиданный вариант решения этой актуальной задачи: вместо классических металлов переменной валентности (например, кобальт, марганец) взял «спокойные» s- и d-элементы (магний, кальций, стронций, барий, цинк, кадмий). Органические соединения (соли 2-этилгексановой кислоты и краун-эфирные комплексы) на основе этих металлов почти не изучались для этилбензола, хотя для кумола они показали себя хорошо.

Тема диссертации напрямую связана с программой импортозамещения катализаторов для крупнотоннажных процессов – это прописано в стратегических документах Минпромторга РФ. Следовательно, тема исследования актуальна, является своевременной и востребованной как для фундаментальной науки, так и для практической реализации, имея четкую привязку к реальному сектору экономики.

Структура и содержание диссертации

Диссертация изложена на 135 страницах и содержит 31 рисунок, 12 таблиц, а также список литературы из 140 наименований.

Диссертация традиционно начинается с **введения**, где обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи, отмечены научная новизна, теоретическая и практическая значимость. Также есть данные о методологии и методах исследования, защищаемых положениях, достоверности результатов, личном вкладе, апробации результатов с докладами на конференциях и публикациях.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены промышленная востребованность окисления этилбензола в Halcon-процессе, существующие катализаторы (включая соединения переходных и непереходных металлов, краун-эфирные комплексы) и методы кинетического моделирования радикально-цепных процессов.

Во **второй главе** описаны исходные вещества, методики синтеза 2-этилгексаноатов Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами Ca, Sr, Ba, а также методики проведения экспериментов по окислению этилбензола и разложению его гидропероксида. Описана методика газожидкостной хроматографии для анализа проб реакционных смесей.

Третья, основная, глава посвящена построению и параметризации кинетической модели, решению обратных кинетических задач и определению параметров уравнения Аррениуса для температурных зависимостей констант скоростей реакций. На основе модели проведен анализ оптимальной температуры, исследовано влияние начальной концентрации катализатора, выявлена ключевая роль реакции распада аддукта «гидропероксид этилбензола + катализатор» в генерации радикалов. Сформулированы рекомендации для промышленности. Дана интерпретация каталитической активности на основе физико-химических свойств катионов и склонности к олигомеризации 2-этилгексаноатов и стабильности краун-эфирных комплексов.

В **заключении** приведены три основных вывода, соответствующие поставленным задачам, и варианты дальнейшего развития исследования.

Диссертация также содержит **два приложения** с подробными сведениями о свойствах веществ, дополнительных методиках анализа и обосновании параметров массопереноса для моделирования.

Автореферат по содержанию полностью раскрывает содержание диссертации. Диссертация и автореферат оформлены по требованиям ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Научная новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций

1. Впервые построена кинетическая модель, которая одновременно описывает окисление этилбензола и разложение его гидропероксида для двух разных классов катализаторов – солей 2-этилгексановой кислоты и краун-эфирных комплексов. Кинетическая схема включает 17 реакций,

общих для обоих классов катализаторов, и 3 дополнительные реакции в случае катализа краун-эфирными комплексами. Для каждой из реакций кинетической схемы подобраны аррениусовские параметры. Такого большого массива данных нет ни в одном справочнике.

2. Обнаружен нетривиальный эффект зависимости скорости образования гидропероксида этилбензола в окислении этилбензола от начальной концентрации катализатора. Для 2-этилгексаноатов Mg, Ca, Zn рост начальной концентрации катализатора сначала ускоряет процесс, затем тормозит. Для 2-этилгексаноатов Sr, Ba, Cd – выход на плато. Для краун-эфиров – монотонный рост. Объяснение – катализатор одновременно форсирует и образование, и распад гидропероксида этилбензола. В определенной точке распад может взять верх.

3. Количественно показано, что роль катализаторов – не менять механизм, а «подпитывать» реакционную смесь оксильными и пероксильными радикалами через распад промежуточного аддукта «гидропероксид этилбензола + катализатор». При этом все реакции, ключевые относительно конверсии этилбензола и селективности, остаются теми же, что и для некаталитического процесса.

4. Впервые показана связь каталитических свойств с конкретными физико-химическими характеристиками ионов: ионным потенциалом, кислотностью Льюиса, d^{10} -конфигурацией (для Zn, Cd), – а также со склонностью карбоксилатов к олигомеризации и стабильностью краун-эфирных комплексов.

Значимость полученных результатов для развития соответствующей отрасли науки и практики

Построенная кинетическая модель является основой для понимания механизма действия гомогенных катализаторов на основе непереходных металлов в радикально-цепных процессах. Она может быть распространена на другие алкилароматические углеводороды и другие классы катализаторов. Полученные энергии активации и предэкспоненциальные множители могут быть использованы для квантово-химического моделирования переходных состояний и верификации гипотез о механизме.

Разработаны конкретные рекомендации по выбору катализатора и его начальной концентрации для промышленного окисления этилбензола.

Установлены времена дезактивации катализаторов (1-4 часа), что позволяет прогнозировать их поведение на последующих стадиях Halcon-процесса.

Кинетическая модель пригодна для встраивания в технологические модели, собранные в универсальных моделирующих программах (типа Aspen Plus) с целью оптимизации условий промышленного процесса.

Полученные результаты могут использоваться в университетских базовых и специализированных курсах по химической кинетике и катализу.

Результаты представляют интерес для организаций, в которых существуют научные школы по исследованию радикально-цепных процессов (в том числе, процессов окисления углеводородов). Среди этих организаций, прежде всего, следующие организации:

- **университеты:** Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Казанский национальный исследовательский технологический университет, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Уфимский университет науки и технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Ивановский государственный химико-технологический университет, Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет имени Н.И. Лобачевского, Новосибирский государственный университет);

- **институты РАН:** Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (г. Уфа)

Результаты также представляют интерес для **промышленных организаций, реализующих процессы окисления углеводородов на практике** – это, прежде всего, ПАО «Нижекамскнефтехим» и ПАО «Казаньоргсинтез», находящиеся в регионе, где выполнена и защищается диссертация.

Обоснованность и достоверность результатов, положений, выводов и рекомендаций не вызывает сомнений, что обусловлено следующими факторами:

- экспериментальные кинетические данные – сотни точек, полученные газожидкостной хроматографией и иодометрией, с указанием погрешности 25%;

- обратная кинетическая задача решалась методом Хука-Дживса, который не требует производных и надежно работает для жестких систем дифференциальных уравнений;

- чувствительность исходной модели окисления этилбензола, которая оттачивалась еще от кинетической схемы окисления кумола, проверялась через интервалы неопределенности – все «пустые» реакции были отброшены;

- расчетные и экспериментальные кинетические кривые на графиках лежат близко друг к другу для всех катализаторов и температур.

Полнота изложения результатов диссертации в публикациях

Основное содержание диссертации изложено в 3 статьях, опубликованных в рецензируемых журналах, которые рекомендованы ВАК Минобрнауки России для публикации результатов диссертаций. Это ведущий международный журнал по химической кинетике – International Journal of Chemical Kinetics (1 статья), а также Вестник технологического университета (2 статьи). Необходимо отметить, что результаты работы получили достаточную апробацию на конференциях (опубликовано 6 тезисов докладов).

По методологии, объектам исследования, содержанию и характеру сформулированных выводов диссертация Залялиева Ильдара Наилевича соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (пункты 1 и 2).

По диссертации возникли замечания, не носящие принципиального характера и не снижающие высокой оценки работы:

1. Поскольку кинетические параметры, идентифицированные по лабораторным данным, не всегда корректно экстраполируются на промышленные условия без дополнительного масштабного уточнения, целесообразно было бы уточнить в формулировке первой задачи диссертации, на каком уровне (лабораторном или промышленном) проводилась верификация модели, либо явно указать, что исследование носит фундаментальный характер с перспективой последующей адаптации к технологическим условиям.

2. Не представлен алгоритм оценки доверительных интервалов для расчетных значений концентраций промежуточных и конечных продуктов окисления этилбензола, что не позволяет объективно оценить статистическую значимость отклонений между модельными и экспериментальными данными.

3. Не приведена методика расчета предельного значения относительной погрешности (25%), принятого в качестве критерия удовлетворительного согласия модели с экспериментом: не указано, на основе какого числа параллельных опытов, с использованием какого статистического критерия получено данное пороговое значение.

4. Метод интервалов неопределенности, примененный для оценки чувствительности кинетических моделей к вариациям параметров уравнения Аррениуса описан формально: в частности, отсутствуют правила варьирования параметров.

Заключение

Диссертация Залялиева И.Н. представляет законченную научно-квалификационную работу, в которой лично автором с помощью

кинетического моделирования решена актуальная научная задача по объяснению и сопоставлению действия двух семейств гомогенных катализаторов (2-этилгексаноатов металлов 2 и 12 групп и комплексов дибензо-18-краун-6 эфира с хлоридами металлов 2 группы) в окислении этилбензола, что вносит существенный вклад в развитие отрасли промышленного катализа. Работа соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (пункты 1 и 2).

По актуальности, объему исследования, новизне, теоретической и практической ценности, публикации и апробации результатов диссертация удовлетворяет требованиям пунктов 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (утв. постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции). Диссертант заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Диссертация и отзыв на нее обсуждались на заседании кафедры биоматериалов РХТУ им. Д.И. Менделеева, протокол № 8 от 28.05.2026.

Отзыв составил

заведующий кафедрой биоматериалов

РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор химических наук

(1.4.7.(02.00.06) Высокомолекулярные соединения),

доцент (1.4.7.(02.00.06) Высокомолекулярные соединения)

Тел.: 8-926-549-69-85, e-mail: valsorja@mail.ru

Ярослав Олегович Межуев

26.05.2026

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева; ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева; РХТУ); почтовый адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9; тел.: +7 (499) 978-86-60, e-mail: pochta@muctr.ru, сайт: <https://www.muctr.ru>

Подпись заведующего кафедрой биоматериалов, доктора химических наук, доцента Межуева Ярослава Олеговича

у д о с т о в е р я ю

Проректор по науке
РХТУ им. Д.И. Менделеева,
д.х.н., проф.



Роман Анатольевич Козловский

Вход. № 05-9003

« 03 » 06 2026 г. 6

подпись