

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА

РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук  
аттестационное дело № 9/23  
решение диссертационного совета  
от 29 июня 2023 года, протокол № 2

О присуждении ученой степени кандидата химических наук Яркиной Елизавете Михайловне, представившей диссертационную работу на тему «Гидропероксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном» по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Принята к защите «22» мая 2023 г., протокол № 1 диссертационным советом РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Состав диссертационного совета утвержден в количестве 18 человек приказом и.о. ректора РХТУ им. Д.И. Менделеева № 534А от «30» декабря 2021 г.

Соискатель Яркина Елизавета Михайловна, «10» июля 1994 года рождения, в 2018 году окончила Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ярославский государственный технический университет», диплом магистра (с отличием) серия 107624 номер 3917390.

С 2018 года по настоящее время проходит обучение по программе подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» (заочное обучение) по направлению подготовки 18.06.01 Химическая технология.

Диссертация выполнена на кафедре «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

Научный руководитель: доцент, доктор химических наук, профессор кафедры "Общая и физическая химия" Ярославского государственного технического университета Курганова Екатерина Анатольевна.

Официальные оппоненты:

профессор, доктор химических наук, профессор кафедры химической технологии природных энергоносителей и углеродных материалов ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» Бухаркина Татьяна Владимировна

профессор, доктор химических наук, профессор кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» Зотов Юрий Львович

дали *положительные* отзывы.

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» (РТУ МИРЭА)

дала *положительный* отзыв.

Основные положения и выводы диссертационного исследования в полной мере изложены в 12 научных работах, опубликованных соискателем, в том числе в 4 публикациях в изданиях, индексируемых в международных базах данных и в рецензируемых изданиях.

Все работы общим объемом 28 страниц опубликованы в соавторстве. Личный вклад соискателя составляет не менее 70 % и состоит в формулировании задач, анализе литературы, выборе методов и планировании исследования, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, подготовке публикаций.

Материалы диссертации апробированы в виде 7 докладов на всероссийских и международных конференциях, получен 1 патент на изобретение Российской Федерации.

Монографий и депонированных рукописей не имеет. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

1. Аэробное жидкофазное окисление пара-трет-бутилкумола до гидропероксида / Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, Н.В. Лебедева, Г.Н. Кошель // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 696–700.
2. Кислотное разложение гидропероксида пара-трет-бутилкумола до пара-трет-бутилфенола и ацетона / Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, Е.М. Денисова // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 11. С. 1427–1434.
3. Синтез пара-трет-бутилкумола / Е.М. Яркина, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, Т.Н. Нестерова, В.А. Шакур, С.А. Спиридонов // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 6. № 1. С. 26-35.
4. Гидропероксидный метод синтеза п-трет-бутилфенола / Е.А. Курганова, А.И. Коршунова, Г.Н. Кошель, Е.М. Яркина // Известия Академии наук. Серия химическая. 2021. № 10. С. 1951-1956.

На диссертацию и автореферат поступило 7 отзывов, *все положительные*. В отзывах указывается, что представленная работа выполнена с применением современных методов исследования, характеризуется высоким научным и техническим уровнем, имеет большое научное и практическое значение и по своей новизне и актуальности соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523ст от 17.09.2021 г., предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата наук.

1. Отзыв доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой биотехнологии, химии и стандартизации ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет» **Сулъмана Михаила Геннадьевича**

Автор отзыва отмечает, что в настоящее время в России наибольшую актуальность приобретают вопросы обеспечения устойчивого развития высокоэффективных и конкурентноспособных промышленных технологий. Это относится к области применения алкилфенолов, которые представляют практический интерес в производстве поликарбонатов, оптических материалов, косметических средств, а также в медицинской отрасли при синтезе каликсаренов. Диссертант вполне обоснованно сконцентрировал внимание на анализе перспектив применения гидропероксидного метода синтеза и предложил разработку научных основ химии и технологии приемлемого для промышленного применения метода совместного получения пара-трет-бутилфенола и ацетона на основе доступного нефтехимического сырья. Автором достоверно обоснован высокоселективный метод получения пара-трет-бутилкумола сернокислотным алкилированием кумола трет-бутиловым спиртом. При жидкофазном окислении пара-трет-бутилкумола в присутствии фталимидных катализаторов конверсия углекислого газа достигает 45% при селективности гидропероксида 90-95%. Найдены условия, обеспечивающие последующее получение пара-трет-бутилфенола с выходом около 90%.

Отзыв содержит **1 замечание**, связанное с точностью определения порядка реакции разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола по катализатору и с влиянием указанной точности на погрешности измерения констант скоростей в предложенной кинетической модели.

2. Отзыв доктора химических наук, профессора, профессора кафедры технологии органического и нефтехимического синтеза ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» **Левановой Светланы Васильевны**

Автор отзыва отмечает, что многотоннажные процессы получения органических продуктов с участием гидропероксидных соединений считаются сложнейшими и очень опасными в нефтехимии. В работе проведено комплексное научное исследование новой эффективной технологии совместного получения пара-трет-бутилфенола и ацетона жидкофазным аэробным окислением пара-трет-бутилкумола до гидропероксида с

последующим кислотным разложением до целевых продуктов. Полученные результаты позволят решить ряд болевых точек традиционных пероксидных процессов: сокращение отходов, повышение селективности, уменьшение энергозатрат на стадии выделения. В этом состоит актуальность и практическая значимость работы. Существенным научным достижением, имеющим прогностическую ценность, является эффективный способ борьбы с ингибирующим действием побочных продуктов, образующихся в результате реакций вырожденного разветвления по радикально-цепному механизму.

Отзыв содержит **2 вопроса и замечания:**

1) Известно, что разложение гидропероксидов протекает с выделением огромного количества тепла (например, для ГП ИПБ это более 400 ккал/кг при 100% конверсии), при этом происходит повышение температуры на сотни градусов за очень короткое время. Как решалась эта проблема в эксперименте?

2) Нестабильная конъюнктура потребления ацетона на мировом рынке – проблема, которая существенно влияет на распространение и масштабирование пероксидных процессов. Какие аргументы есть у соискателя по этому вопросу?

3. Отзыв доктора технических наук, профессора, профессора кафедры технологии синтетического каучука ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» **Ахмедьяновой Раисы Ахтямовны**

Автор отзыва отмечает, что пара-трет-бутилфенол является исходным сырьём для получения ряда нефтехимических продуктов, в том числе антиоксидантов и ингибиторов полимеризации. Предложенный высокоселективный метод получения целевого продукта аэробным жидкофазным окислением пара-трет-бутилкумола в присутствии фталимидных катализаторов с последующим разложением гидропероксида с образованием пара-трет-бутилфенола и ацетона представляет несомненный научный интерес и имеет практическую значимость. К основным достижениям работы, помимо вышеописанного, относится то, что при алкилировании кумола трет-бутанолом в присутствии серной кислоты удаётся получить индивидуальный пара-трет-бутилкумол при полной конверсии спирта, а также то, что каталитическое окисление кумола до соответствующего гидропероксида пара-трет-бутилкумола протекает с селективностью до 98% при конверсии углеводорода до 50%. Установлены кинетические закономерности жидкофазного окисления пара-трет-бутилкумола в присутствии N-гидроксифталимида и кислотного разложения гидропероксида с выходом соответствующего фенола до 93% при полной конверсии гидропероксида. Обоснована каталитическая и иницирующая роль N-гидроксифталимида.

Отзыв содержит **4 вопроса и замечания:**

1) Почему при синтезе п-ТБК алкилированием кумола изобутиленом использованы гетерогенные катализаторы ионообменные смолы АЗ6Dry, КУ-2-8, хлорид алюминия, а при алкилировании кумола трет-бутиловым спиртом нетехнологичная серная кислота? Как затем удаляли серную кислоту из реакционной массы?

2) Почему эффективность окисления втор-алкилароматических углеводородов в присутствии N-ГФИ повышается при введении в его структуру электронодонорных заместителей?

3) Неясна роль растворителя при кислотном разложении гидропероксида пара-трет-бутилкумола.

4) Имеются опечатки и неточности, например, стр. 3 и 4 «окисления» – надо «окисление», стр. 4 повтор: метода получения метода получения п-ТБФ, стр. 17 «алкилированием пара-трет-бутилкумола трет-бутиловым спиртом» и др.

4. Отзыв доктора химических наук, профессора, профессора кафедры технологии органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачёва **Перкеля Александра Львовича**, и доктора химических наук, профессора, профессора кафедры технологии органических веществ и нефтехимии института химических и нефтегазовых технологий Кузбасского государственного технического университета имени Т.Ф. Горбачёва **Ворониной Светланы Геннадьевны**

Авторы отзыва отмечают, что кумольный метод совместного получения кумола и ацетона относится к числу наиболее красивых и совершенных процессов химической технологии. Диссертантом на высоком научно-методическом и экспериментальном уровне на первом этапе выполнен значительный объём работ по синтезу пара-трет-бутилкумола алкилированием кумола, его выделению и очистке. Разработаны прикладные и теоретические аспекты процессов окисления пара-трет-бутилкумола в гидропероксид в присутствии N-гидроксифталимида и кислотно-каталитического разложения гидропероксида в целевой продукт. Полученные результаты имеют новизну и полезны как основа будущего технологического процесса, так и для понимания природы N-гидроксифталимидного катализа.

Отзыв содержит **4 замечания**:

- 1) В перечне учёных создателей кумольного метода получения фенола и ацетона (с.4 автореферата) на первое место следовало бы поставить Р.Ю. Удриса.
- 2) Из автореферата трудно понять, что означает «с последующим фильтрованием по горячему» (с.10). Что это за процесс?
- 3) На с. 12 автореферата утверждается, что «скорость инициирования увеличивается при повышении температуры реакции и начальной концентрации N-ГФИ». Вместе с тем, в кинетических схемах на с. 11 нет ни одной реакции с участием N-ГФИ, которую можно было бы интерпретировать, как реакцию инициирования (образования дополнительного количества радикалов). Почему в упомянутых схемах нет реакции N-ГФИ с кислородом, протеканием которой диссертант на с. 13 объясняет инициирующую способность N-ГФИ?
- 4) Из автореферата недостаточно ясно, каким образом осуществлялись опыты разложения ГП п-ТБК в присутствии серной кислоты. Как достигалась гомогенность среды? Как и с какой точностью поддерживались температура в экзотермической реакции? Как методом ГЖХ в присутствии гидропероксида определялись текущие концентрации пара-трет-бутилфенола и ацетона?

5. Отзыв кандидата химических наук, доцента кафедры «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексева **Орехова Сергея Валерьевича** и доктора химических наук, профессора, заведующего кафедрой «Химические и пищевые технологии» Дзержинского политехнического института Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексева **Казанцева Олега Анатольевича**

Авторы отзыва отмечают широкое применение пара-трет-бутилфенола в различных отраслях промышленности, а также потребность в чистом продукте, который традиционным алкилированием фенола изобутиленом получается с высокими энергетическими затратами. Разработка научных основ высокоселективного процесса является актуальной задачей. В работе получены ценные экспериментальные данные по жидкофазному аэробному окислению пара-трет-бутилкумола до соответствующего гидропероксида. Впервые изучена реакция окисления пара-трет-бутилкумола в присутствии N-гидроксифталимида. Предложенный способ получения пара-трет-бутилфенола является оригинальным и имеет научную новизну. В практическом плане достижением работы является получение хороших показателей окисления пара-трет-бутилкумола и его последующего кислотного разложения. В теоретическом плане достижением работы является установление кинетических закономерностей процесса, позволяющих обосновать механизм их протекания. Полученные результаты имеют хорошие перспективы промышленного внедрения.

Отзыв содержит **3 замечания**:

- 1) В качестве замечания стоит отметить, что не для всех исследованных реакций в автореферате представлены данные по составу образующихся побочных продуктов, особенно интересен состав реакционной массы аэробного жидкофазного окисления п-ТБК.
- 2) В работе ставится задача разработать метод выделения ГП п-ТБК из продуктов окисления. Однако, в п. 3.2.1 (стр. 10) не указана количественная характеристика степени чистоты ГП п-ТБК, полученной методом перекристаллизации.

3) В таблице 1 (стр. 9) представлены сравнительные данные по первому и пятому циклу использования катализатора N-ГФИ для аэробного жидкофазного окисления п-ТБК, однако в тексте автореферата не объясняются причины падения конверсии п-ТБК в пятом цикле.

6. Отзыв доктора химических наук, профессора, профессора кафедры технологии тонкого органического синтеза ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» **Майзлиша Владимира Ефимовича**

Автор отзыва отмечает, что работа посвящена разработке научных основ химии и технологии совместного получения пара-трет-бутилфенола и ацетона, который можно предложить для промышленного применения. Отмечается безусловная актуальность, новизна и практическая ценность. В работе предлагается получать пара-трет-бутилфенол в три последовательные стадии. Впервые было установлено высокоселективное образование гидропероксида пара-трет-бутилкумола при окислении в присутствии N-гидроксифталимида, изучена кинетика и получена математическая модель процесса. Изучены закономерности кислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола как в среде кумола, так и в среде ацетона. Полученные в данном исследовании результаты позволят предложить промышленный рациональный способ получения пара-трет-бутилфенола.

Отзыв содержит **2 замечания**:

1) Известно, что N-гидроксифталимид является коммерчески доступным соединением. А что можно сказать о его замещённых, используемых в работе?

2) В автореферате указывается, что повысить эффективность окисления втор-алкилароматических углеводородов можно за счёт использования модифицированного N-ГФИ, содержащего электронодонорные заместители. Что ожидала соискатель от использования 4-нитрозамещённого N-ГФИ?

7. Отзыв доктора химических наук, профессора, директора по научной работе АО «Химтэк Инжиниринг» **Потехина Вячеслава Вячеславовича**

Автор отзыва отмечает, что пара-трет-бутилфенол является ценным полупродуктом основного органического синтеза широкого спектра применения. Данный продукт имеет перспективу как полупродукт в производстве фенольной смолы 2402. В работе предлагается трёхстадийный способ получения пара-трет-бутилфенола, а разработка научных основ химии и технологии получения пара-трет-бутилфенола гидропероксидным методом представляет научный и, возможно, практический интерес.

Отзыв содержит **1 замечание** к формулировке второго вывода в разделе «Заключение»: Автор пишет: «Алкилирование пара-трет-бутилкумола трет-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты при полной конверсии спирта получен индивидуальный пара-изомер трет-бутилкумола». По-видимому, в тексте опечатка. Алкилированию трет-бутиловым спиртом под действием концентрированной серной кислоты подвергается не пара-трет-бутилкумол, а кумол, и при этом образуется пара-трет-бутилкумол. С точки зрения рецензента, в автореферате выводы по работе должны быть вычитаны!

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой компетентностью в области исследования физико-химических закономерностей органических реакций и математического моделирования химико-технологических процессов, которая подтверждена значительным количеством публикаций и патентов в области экспериментального исследования и практической реализации каталитических процессов промышленной органической химии и дает возможность квалифицированно оценить научную и практическую значимость диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

**впервые предложен** способ получения пара-трет-бутилфенола на основе жидкофазного аэробного окисления пара-трет-бутилкумола до соответствующего гидропероксида и последующего его кислотного разложения;

**установлено**, что сернокислотное алкилирование кумола трет-бутиловым спиртом позволяет селективно получать пара-изомер трет-бутил-кумола с выходом 87–89% на загруженный трет-

бутанол при конверсии кумола 30%;

**предложено** математическое описание основных кинетических закономерностей аэробного жидкофазного окисления пара-трет-бутилкумола в присутствии N-гидроксифталимида, а также кислотного разложения гидропероксида пара-трет-бутилкумола в присутствии концентрированной серной кислоты.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

**разработаны** научные основы гидропероксидного метода получения пара-трет-бутилфенола и ацетона на основе доступного нефтехимического сырья, включающего синтез пара-трет-бутилкумола, его высокоселективное окисление до третичного гидропероксида в присутствии фталимидных катализаторов и кислотное разложение гидропероксида пара-трет-бутилкумола до целевых продуктов;

**впервые изучена** реакция аэробного жидкофазного окисления пара-трет-бутилкумола в присутствии N-гидроксифталимида и его производных. Установлено, что при конверсии углеводорода 45% селективность образования третичного гидропероксида пара-трет-бутилкумола составляет 95–98%. Подтвержден метод оценки каталитической активности фталимидных соединений в реакциях жидкофазного окисления пара-трет-бутилкумола с использованием квантово-химического расчета.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:

**разработаны и исследованы** основные стадии комплексного высокоселективного процесса получения пара-трет-бутил-фенола из кумола. Полученные в данном исследовании результаты позволят предложить промышленный рациональный способ получения пара-трет-бутилфенола, а также могут быть использованы в улучшении процесса производства пара-трет-бутилфенола на существующем заводе АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» и других предприятиях, специализирующихся на выпуске продуктов нефтехимии.

Подтверждением практической значимости работы является получение патента Российской Федерации на изобретение № 2749508 «Способ получения пара-трет-бутилкумола».

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

- экспериментальные данные получены на сертифицированном оборудовании, с использованием современных физико-химических методов исследования, апробированных методик анализа, регистрации и обработки данных;
- для обработки экспериментальных данных обоснованно и грамотно использованы современные прикладные компьютерные программы;
- выводы диссертации обоснованы и согласуются с опубликованными экспериментальными данными и современными представлениями о механизмах и кинетике реакций аэробного окисления пара-трет-бутилкумола с последующим кислотно-катализируемым разложением образующегося гидропероксида пара-трет-бутилкумола.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.10. Технология органических веществ в части направления исследований: п. 1 «Разработка технологий производств всей номенклатуры органических веществ и продуктовых фракций из различных, в том числе возобновляемых природных сырьевых источников», п. 2 «Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности», п. 5 «Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий. Разработка сопряженных химических технологий получения органических веществ».

Личный вклад соискателя состоит в непосредственном участии в постановке основных задач исследования; разработке основных экспериментальных методов, математических

моделей; проведении экспериментов и обработке их результатов; систематизации и обобщении результатов исследования; их апробации; подготовке публикаций.

На заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.01 РХТУ им. Д.И. Менделеева «29» июня 2023 года, протокол № 2, принято решение о присуждении ученой степени кандидата химических наук Яркиной Елизавете Михайловне.

Присутствовало на заседании 13 членов диссертационного совета, в том числе докторов наук по научной специальности, отрасли науки рассматриваемой диссертации 5 человек, в том числе в режиме видеоконференции 4 человека.

При проведении голосования члены диссертационного совета по вопросу присуждения ученой степени проголосовали:

«за» – 13,

«против» – нет,

«воздержались» – нет.

Д.х.н. Сапунов В.Н., д.х.н. Брук Л.Г., д.т.н. Косивцов Ю.Ю. и д.х.н. Красных Е.Л. присутствовали в режиме видеоконференции.

Председатель диссертационного совета

д.х.н., профессор Р.А. Козловский

Ученый секретарь диссертационного совета

к.х.н. М.С. Воронов

Дата «29» июня 2023 г.

