



УТВЕРЖДАЮ

Первый проректор
ФГБОУ ВО «ЯГТУ»

Д.В. Наумов

«30» марта 2023 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

расширенного заседания кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет»

Диссертационная работа аспиранта Яркиной Елизаветы Михайловны «Гидропероксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном» на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.10 — Технология органических веществ выполнена на кафедре «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего — образования «Ярославский государственный технический университет».

В 2016 году Яркина Е.М. окончила бакалавриат федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» по направлению подготовки 18.03.01 Химическая технология, в 2018 году с отличием окончила магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» по направлению подготовки 04.04.01 Химия.

В период подготовки диссертации Яркина Елизавета Михайловна обучалась в заочной аспирантуре на кафедре «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» по направлению подготовки 18.06.01 «Химическая технология» и направленности «Технология органических веществ».

Документ о сдаче кандидатских экзаменов Яркиной Е.М. выдан в 2023 году федеральным государственным бюджетным образовательным учреждением высшего образования «Ярославский государственный технический университет».

Яркина Е.М. является аспирантом федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» с 01.09.2018 - по настоящее время.

Научный руководитель д.х.н., доцент, профессор кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет» Курганова Екатерина Анатольевна.

Диссертационная работа была заслушана на заседании кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет». По итогам обсуждения принято следующее заключение:

Присутствующие отметили новизну, оригинальность и системность проведенного исследования, а также большой объем выполненной работы и ее практическую значимость.

Диссертационная работа Яркиной Е.М. посвящена исследованию и разработке научных основ технологии 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.

Актуальность темы исследования. *пара-трет*-Бутилфенол (*n*-ТБФ) является одним из основных гомологов фенола, используемых в качестве полупродукта основного органического синтеза. Сфера его применения постоянно расширяется, охватывая производство антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок, и в последнее время фармацевтических препаратов. Перспективными направлениями использования *n*-ТБФ являются производство фенольной смолы 2402, применяемой в клееных изделиях из кожи, а также получение на его основе таких соединений, как каликсарены и 4-*трет*-бутилпирокатехин.

В промышленности синтез *n*-ТБФ осуществляется алкилированием фенола изобутиленом в присутствии ионообменных смол типа КУ, а в последнее время с использованием макропористых сульфокатионитов типа Amberlyst при температуре 100-110 °С. Недостатком данного метода является низкая селективность (70-75 %) образования *n*-ТБФ, при этом наряду с *n*-ТБФ образуются *орто*- и *мета*-изомеры *трет*-бутилфенола. Последние, как известно, имеют близкие с *n*-ТБФ температуры кипения, что существенно затрудняет выделение *n*-ТБФ из реакционной смеси с достаточно высокой степенью чистоты. При синтезе *n*-ТБФ алкилированием фенола *трет*-бутиловым спиртом (ТБС) на различных гетерогенных катализаторах также не удается избежать образования *орто-трет*-бутилфенола.

Устранить отмеченные выше недостатки действующего производства *n*-ТБФ практически невозможно. В тоже время как наиболее перспективным и

экономически предпочтительным путем решения указанной проблемы можно считать реализацию в промышленных условиях так называемого гидропероксидного метода получения *n*-ТБФ на основе окисления *пара-трет*-бутилкумола (*n*-ТБК), состоящего из трех стадий: синтез *n*-ТБК алкилированием кумола ТБС спиртом в присутствии серной кислоты, окисление *n*-ТБК до третичного гидропероксида (*трет*-ГП) и последующее кислотной разложение в *n*-ТБФ и ацетон. Этот путь получения *n*-ТБФ до сих пор в нефтехимическом синтезе не реализован. Связано это прежде всего с трудностью получения *n*-ТБК, низкой скорости и селективностью его окисления до ГП *n*-ТБК. В этой связи актуальность проведения комплекса исследований направленных на разработку научных основ химии и технологии получения *n*-ТБФ гидропероксидным методом не вызывает сомнений.

Исследования проводились в рамках программы УМНИК фонда содействия развития малых форм предприятий в научно-технической сфере (Договор № 13780ГУ/2018 от 02 апреля 2019 г.).

Научная новизна. В работе впервые предложен и экспериментально подтвержден способ получения *n*-ТБФ на основе жидкофазного аэробного окисления *n*-ТБК до ГП и последующего его кислотного разложения.

Найдено, что серноокислотное алкилирование кумола ТБС спиртом позволяет получать только *пара*-изомер ТБК с выходом 87 - 89 % на загруженный ТБС при конверсии кумола около 30 %.

Впервые изучена реакция аэробного жидкофазного окисления *n*-ТБК в присутствии *N*-ГФИ и его производных. Установлено, что вплоть до конверсии углеводорода 35 - 50 % селективность образования третичного ГП *n*-ТБК составляет более 95 - 98 %. Подтвержден метод оценки каталитической активности фталимидных соединений в реакциях жидкофазного окисления *n*-ТБК с использованием значений энергии однократнозанятых молекулярных орбиталей ($\Delta E_{\text{озмо}}$) квантово-химического расчета.

Исследована кинетика окисления *n*-ТБК до гидропероксида молекулярным кислородом в присутствии *N*-гидроксифталимида. На основе изучения закономерностей образования гидропероксида и нецелевых продуктов реакции получена кинетическая модель процесса, адекватно описывающая изменение всех компонентов реакции во времени.

Изучено влияние температуры, концентрации катализатора и начальной концентрации гидропероксида *n*-ТБК на процесс его кислотного разложения. Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения ГП *n*-ТБК в присутствии концентрированной серной кислоты, которая адекватно описывает экспериментальные данные и использована для обоснования механизма реакции.

Теоретическая и практическая значимость работы. Обоснован высокоселективный метод получения *n*-ТБК серноокислотным алкилированием кумола *n*-ТБС.

При жидкофазном аэробном окислении *n*-ТБК в присутствии фталимидных катализаторов конверсия углеводорода достигает 45 % при селективности образования гидропероксида 90 - 95 %. Изучен процесс

кислотного разложения ГП *n*-ТБК до *n*-ТБФ и ацетона. Найдены условия, обеспечивающие получение *n*-ТБФ с выходом около 90 %. Совокупность полученных данных составляет научно-техническую основу окислительного метода получения *n*-ТБФ и ацетона и существенно расширяет перспективы использования *n*-ТБФ в синтезе органических соединений.

Текст диссертации соответствует установленным правилам научного цитирования, библиографические ссылки оформлены корректно.

Диссертационное исследование по своему содержанию соответствует заявленной специальности 2.6.10 — «Технология органических веществ».

Основные положения диссертации получили свое отражение в 4 статьях в журналах, индексируемых в реферативных базах Web of Science и / или Scopus. Получен патент на изобретение РФ. Яркина Елизавета Михайловна неоднократно представляла результаты диссертационной работы международных и всероссийских конференциях.

Публикации по теме диссертации:

- статьи в научных журналах:

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, вып. 11. – С. 1427-1434.

3. Синтез *пара-трет*-бутилкумола / **Е.М. Яркина**, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, Т.Н. Нестерова, В.А. Шакурн, С.А. Спиридонов // Тонкие химические технологии. – 2021. – Т. 6, № 1. – С. 26-35.

4. Гидропероксидный метод синтеза *n-трет*-бутилфенола / Е.А. Курганова, А.И. Коршунова, Г.Н. Кошель, **Е.М. Яркина** // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2021. – № 10. – С. 1951-1956.

- патенты на изобретение:

1. Способ получения *пара-трет*-бутилкумола / Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель, **Е.М. Яркина**, В.С. Шакурн, Т.Н. Нестерова // Патент на изобретение РФ № 2749508 от 11.06.2021.

- тезисы докладов на международных и всероссийских конференциях:

1. Метод получения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола / **Е.М. Яркина**, А.С. Каленова, Е.А. Курганова // Семьдесят первая всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием. 18 апреля 2018, г. Ярославль: материалы конференции [Электронный ресурс]. – 2018. – С. 44-47.

2. Синтез кислородсодержащих производных бензола на основе нефтехимического сырья / **Е.М. Яркина**, Г.Н. Кошель, Н.В. Лебедева, С.Г. Кошель, А.С. Фролов // Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей. Том 2. / Под ред. Ю.Г. Слижова. «Офсет Центр»,

Томск. – 2019. – С. 115-116.

3. Исследование реакции кислотного разложения гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола / **Е.М. Яркина**, Е.М. Денисова, А.А. Камнева, Е.А. Курганова, А.С. Фролов, Г.Н. Кошель // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тез. докл. XXX Рос. молодеж. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 100-летию Урал. федерал. ун-та, Екатеринбург, 6-9 окт. 2020 г. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та. – С. 475.

4. Гидропероксидный метод синтеза *пара-трет*-бутилфенола / **Е.М. Яркина**, А.А. Камнева, А.В. Дмитриевская, А.С. Фролов, Е.А. Курганова // Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга (г. Томск, 21–24 сентября 2020 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета. – 2020. – С. 237-238.

5. Аэробное окисление *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида / К.М. Гадаева, А.И. Коршунова, **Е.М. Яркина**, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель // Кирпичниковские чтения – XV Международная конференция молодых ученых, студентов и аспирантов «Синтез и исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» Сборник тезисов докладов, Казань. – 2021. – С. 57-58.

6. Разработка эффективного метода получения *пара-трет*-бутилфенола – ценного продукта нефтехимического синтеза / В.С. Кабанова, **Е.М. Яркина**, А.М. Мартянова, Е.А. Курганова, Г.Н. Кошель // Теория и практика процессов химической технологии (Марушкинские чтения): материалы VI Междунар. науч. конф. 2-е изд., дополн. – Уфа: Изд-во УГНТУ. – 2021. – С. 236.

7. Разработка высокоэффективного промышленного метода получения *пара-трет*-бутилфенола – полупродукта для производства фармацевтических препаратов, полимерных материалов, лаков и красок / **Е.М. Яркина** // Сборник тезисов докладов участников четвертой Международной научной конференции «Наука будущего» и шестого Всероссийского молодежного научного форума «Наука будущего-наука молодых». – Москва. – 2021. – С. 151.

Тематика работы Яркиной Е.М. соответствует специальности 2.6.10 – «Технология органических веществ», части п. 2, п. 4, п. 5, п. 6 паспорта специальности.

Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Яркиной Е.М. является завершенной работой, содержащей результаты, полученные на основании исследований, проведенных на высоком научном и экспериментальном уровне с применением современных методов исследования.

Диссертация на тему «Гидропероксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном» рекомендуется к защите на соискание

ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10 – «Технология органических веществ».

Заключение принято на расширенном заседании кафедры «Общая и физическая химия» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ярославский государственный технический университет». В обсуждении работы приняли участие: д.х.н., профессор Тарасов А.В.; д.х.н., профессор Плахтинский В.В.; д.х.н., профессор Кошель Г.Н.; к.т.н., доцент Соловьев В.В.; заведующий кафедрой «Общая и физическая химия», д.х.н., профессор Абрамов И.Г.

Принимало участие в голосовании 16 человек. Результаты голосования: «За» – 16 человек, «Против» – «0» человек, воздержались – 0 человек, протокол № 4 от 24 марта 2023.

Заведующий кафедры «Общая и физическая химия» д.х.н., профессор

И.Г. Абрамов

Секретарь к.х.н., доцент, доцент кафедры «Общая и физическая химия»

Н.В. Лебедева