

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОПОНЕНТА

на диссертационную работу

Яркиной Елизаветы Михайловны

на тему: «Гидроксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном»,

представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Актуальность работы. В настоящее время большое внимание исследователей в области химической технологии органических веществ уделяется соединениям, использование которых дает возможность повысить качество полимерной продукции. К таким добавкам относятся вещества, улучшающие прочность и долговечность материалов, их формуемость, упорядоченность структуры и многое другое. Доля таких добавок обычно невелика, но их влияние весьма существенно. Производство подобных веществ быстро развивается, и встает вопрос о его совершенствовании с позиций энерго- и ресурсосбережения. Важен и другой аспект использования этой продукции – многие из соединений такого рода служат промежуточными продуктами для тонкого органического синтеза, в частности, фармацевтических препаратов.

Если говорить конкретно о *пара-трет*-бутилфеноле (ПТБФ), то следует отметить, что существуют промышленные методы его получения, о которых упоминает автор в своей работе, обсуждая их недостатки. В частности, низкая селективность прямого алкилирования фенола изобутиленом и изобутиловым спиртом. Эти методы сопровождаются образованием больших количеств *орто*- и, в меньшей степени *мета*-изомеров, которые близки по свойствам целевому продукту, и потому плохо от него отделяются. Альтернативный метод получения ПТБФ через кислотное разложение соответствующего гидропероксида предложен в лабораторных вариантах, которые также пока непригодны для промышленного осуществления из-за низких скорости и селективности реакций окисления *пара-трет*-бутилкумола (ПТБК) и последующей деструкции гидропероксида с кислотным катализатором. Тем не менее, такой процесс обладает большим потенциалом, и его совершенствование является актуальной и перспективной задачей.

Научная новизна. Впервые предложен и экспериментально подтвержден трехстадийный способ получения ПТБФ на основе жидкофазного окисления ПТБК воздухом до гидропероксида и последующего его кислотного разложения. На первой стадии происходит алкилирование кумола изобутанолом в присутствии H_2SO_4 до ПТБК с выходом до 89 % при конверсии исходного вещества 30 %.

Безусловно, новой является идея применения N-гидроксифталимида (N-ГФИ) как инициатора жидкофазного окисления для исследуемой системы. Это позволило достичь

98 %-й селективности по гидропероксиду при 50 % конверсии ПТБК. Каталитическая активность производных N-ГФИ согласуется с их строением, что подтверждено посредством квантово-химического расчета.

В результате проведения большого кинетического эксперимента в широком интервале изменения концентраций реагентов и катализаторов, а также температуры процессов, выявлены кинетические закономерности окисления ПТБК и разложения его гидропероксида, что позволило создать адекватные кинетические модели этих реакций на базе их предполагаемых механизмов.

Практическая значимость заключается в нахождении и обосновании условий протекания процессов окисления ПТБК и разложения его гидропероксида до ПБФ и ацетона, которые позволяют выбрать рабочие условия их практического осуществления в опытно-промышленном и промышленном масштабе. Важно отметить, что показатели процессов, достигают и превышают выходы и селективность действующих установок. На взгляд оппонента, важно и то, что автор использует доступные и относительно дешевые реагенты для получения целевой продукции.

Диссертация изложена на 116 страницах, содержит 47 рисунков и 28 таблиц, введение, 3 главы, заключение, список аббревиатур и сокращений и список используемых источников (150 наименований).

Во введении обоснована актуальность и показана степень разработанности темы диссертации, выбрано направление исследований, сформулированы его цель и основные задачи работы.

Первая глава посвящена обзору научной и патентной литературы, в которой обсуждаются способы получения алкилфенолов и области их применения от крупнотоннажных производств до получения пока еще экзотических, но перспективных каликсаренов. Проведен анализ различных путей их синтеза или выделения из природного или технологического сырья. Здесь надо заметить, что каменноугольная смола образуется не в ходе газификации, а в процессе коксования каменных углей. На основании обсуждения литературных источников автор выбрала наиболее перспективный путь решения вопроса с учетом достоинств и недостатков существующих методов.

Вторая глава посвящена экспериментальной части исследования. Представлены характеристики реагентов, а также методики проведения экспериментов, часть которых разработаны или модифицированы диссертантом. Проведены синтезы ПТБК и N-ГФИ, которые обеспечивают требуемые выход и чистоту исходных веществ для дальнейшего исследования. Далее представлены методики получения и исследования кинетики образования целевых веществ: гидроксида ПТБК и ПТБФ.

В этой же главе описаны аналитические методики, которые включают в себя широкий

спектр инструментальных и химических методов исследования состава реакционной массы, структуры продуктов реакций и кинетики протекающих взаимодействий.

Третья глава диссертационной работы разделена на три основные части. В первой из них обсуждается синтез исходного ПТБК из изопропилбензола и изобутилена или *трет*-бутанола. После тщательного изучения первого варианта синтеза автор отказывается от него из-за низкой селективности по ПТБК вследствие значительного выхода побочных продуктов. Более удачным вариантом оказывается второй, который и принят за базовый. Предложена каталитическая система и найдены условия синтеза, обеспечивающие максимальный выход ПТБК.

Во втором разделе главы идет речь об аэробном окислении ПТБК до гидропероксида воздухом. При варьировании начальных условий в широком интервале значений выбраны рабочие параметры процесса. Затем были изучены кинетические закономерности реакции и представлено их математическое описание с определением параметров кинетической модели. Предложен механизм радикально-цепной реакции, согласующийся с моделью и объясняющий роль катализатора. Вызывает интерес исследование влияния заместителей в ароматическое ядро N-ГФИ. Показано, что донорные заместители ускоряют реакцию, а акцепторы снижают ее скорость. Квантово-химический расчет показал, что эффект изменения скорости согласуется с разностью энергий однократно занятых молекулярных орбиталей радикала субстрата и радикала катализатора.

В третьем разделе автор описывает исследование кислотного разложения гидропероксида ПТБК до ПТБФ и ацетона в углеводородной среде и среде ацетона. Результаты показывают, что последний вариант предпочтительнее по температурным условиям реакции и ее селективности, поэтому кинетическая модель представлена именно для этого случая. Модель также проявляет адекватность эксперименту и согласуется с механизмом реакции, который включает взаимодействие образующихся в ходе процесса комплексов с катализатором, которое приводит к образованию продуктов с разными константами скорости.

В Заключении приводятся выводы из сделанной работы, формулирующие основные положения исследования и возможные направления их применения на практике.

Таким образом, итогом работы в целом является предложение Е.М. Ярковой об усовершенствовании производства ПТБФ на существующем заводе АО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания» и возможном внедрении его на предприятиях аналогичного профиля.

Апробация работы. Основные результаты диссертации представлены на 10 научных конференциях всероссийского и международного уровня, а также на Конкурсе научных инновационных проектов молодых ученых «Наука – шаг в будущее» (октябрь 2019, г. Белгород),

По результатам исследований опубликовано 12 печатных работ, в том числе 4 статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Российской Федерации и индексируемых в системах цитирования Web of Science и Scopus, и 6 тезисов докладов на научных конференциях. Получен 1 патент на изобретение.

По диссертационной работе можно сделать следующие замечания.

1. С. 46. Судя по табл. 3, при катализе хлоридом алюминия в открытой системе очень велика доля *мета*-изомера, а при его высоких концентрациях вообще он образуется преимущественно. Как это согласуется с представлениями о направлении электрофильного замещения в ароматическое ядро, активированное донорным заместителем изопропиллом?

2. С. 49. В табл. 2 и далее содержание ПТБК выражается в масс.%. В каких единицах приведен выход целевого продукта? Каким образом он рассчитан? То же касается и селективности.

3. С. 74. Судя по рис. 35б, тангенс угла наклона зависимости скорости накопления продуктов увеличивается с ростом концентрации N-ГФИ. Значит ли это, что доля свободных радикалов, образующихся из него, растет с возрастанием $C_{N-ГФИ}$? При этом в обозначении оси ординат должно быть не $\frac{dC_{ГП}}{dT}$, а $\frac{dC_{ГП}}{dt}$.

4. С. 95. Каким образом из зависимости $\ln\left(\frac{dC_{ГП}}{dt}\right)_0$ от $C_{к0}^n$ найден показатель степени n ? Это должны быть двойные логарифмические координаты, а не полулогарифмические.

5. С. 94-95. В обозначениях к формулам (1-7) непонятно, что такое $C_{0Г}$ и C_{IV} .

6. В работе рассмотрена практически вся технологическая цепочка получения *n*-трет-бутилфенола. Стоило бы предложить принципиальную технологическую схему его получения.

Автореферат и опубликованные работы полностью отражают содержание диссертации.

Достоверность результатов работы и обоснованность основных выводов автора подтверждается использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования, воспроизводимостью результатов экспериментов. Полученные закономерности согласуются с результатами других авторов, опубликованными в научной и патентной литературе. Диссертация выполнена на высоком научном уровне.

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.10 Технология органических веществ в части направления исследований по пп.: 1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических веществ и продуктовых фракций из различных, в том числе возобновляемых природных сырьевых источников; 2. Разработка физико-

химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности; 4. Разработка технологий получения мономеров и иных органических полупродуктов для получения полимерных продуктов.

Диссертационная работа Яркиной Елизаветы Михайловны на тему: «Гидроксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном», представленная на соискание ученой степени кандидата химических наук, является законченной научно-квалификационной работой в области совершенствования способа получения *пара-трет*-бутилфенола – важного представителя класса производных фенола, использующихся в качестве стабилизаторов, антиоксидантов и т.п. в производстве каучуков, лаков, красок и продукции тонкого органического синтеза.

Диссертация соответствует требованиям, установленным Положением о присуждении 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, а ее автор, Яркина Елизавета Михайловна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Официальный оппонент

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

«14» июня 2023 г.

Почтовый адрес: 125047 г. Москва, Миусская площадь, д. 9.

Телефон: +7(499)978-88-12

e-mail: bukharkina.t.v@muctr.ru

Подпись *Т. В. Бухаркина*

УДОСТОВЕРЯЮ

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ

РХТУ им. Д.И. Менделеева



(*И.К. Каминский*)