



«УТВЕРЖДАЮ»

И.о. ректора

Прякопов Н.И.

«13» июня 2023 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет» на диссертационную работу Яркиной Елизаветы Михайловны «Гидропероксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Актуальность темы диссертационного исследования

Разработка нового метода получения *пара-трет*-бутилфенола (*n*-ТБФ) является перспективным направлением с точки зрения промышленного применения. Алкилфенолы применяются при производстве антиоксидантов, пестицидов, каучуков, лаков, красок, фармацевтических препаратов. *пара-трет*-Бутилфенол – один из самых перспективных представителей класса алкилфенолов. Актуальными направлениями использования *пара-трет*-бутилфенола 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 реализован метод синтеза *пара-трет*-бутилфенола через алкилирование фенола изобутиленом, одним из существенных недостатков которого является низкая селективность (70-75 %) образования *n*-ТБФ, поскольку при этом образуются также *орто*- и *мета*-изомеры *трет*-бутилфенола. Близкие температуры кипения изомеров затрудняют выделение *пара-трет*-бутилфенола требуемой чистоты из реакционной смеси. Для исключения образования изомеров автор предлагает использовать схему получения *пара-трет*-бутилфенола, включающую следующие стадии: синтез *пара-трет*-бутилкумола алкилированием кумола *трет*-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты, окисление *пара-трет*-бутилкумола до третичного гидропероксида и последующее его кислотное разложение до *пара-трет*-бутилфенола и ацетона. Этот путь получения *пара-трет*-бутилфенола является **новым** и в нефтехимическом синтезе не

реализован. Все это обуславливает **актуальность** проведения исследований в данном направлении.

В ведущую организацию в установленные сроки были предоставлены следующие материалы диссертационного исследования Яркиной Елизаветы Михайловны на тему «Гидропероксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном»:

- диссертация изложена на 116 страницах и включает введение, 3 главы, выводы, список литературы из 150 наименований;
- автореферат диссертации изложен на 20 страницах.

Предоставленные материалы оформлены в соответствии с требованиями, предъявляемыми к оформлению диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук.

Характеризуя работу Яркиной Е.М., следует отметить её основательную экспериментальную проработку. Выводы и предложения автора базируются на анализе большого количества экспериментальных данных, полученных в процессе изучения всех трех стадий разрабатываемого способа синтеза *пара-трет*-бутилфенола.

Первая глава диссертации представляет собой обзор российской и зарубежной литературы, касающейся темы исследований. В ней рассмотрены области применения и способы получения *пара-трет*-бутилфенола, а также особенности жидкофазного окисления ароматических углеводородов до их гидропероксидов в присутствии фталимидных катализаторов. Имеется краткая информация о гидропероксидном способе получения *пара-трет*-бутилфенола. Проведенный автором анализ литературных данных позволил поставить цель, определить основные задачи и выбрать вектор исследований диссертационной работы.

Во **второй главе**, которая называется «Экспериментальная часть» приведена характеристика веществ, использованных в исследовательской работе, описаны методики проведения экспериментов по синтезу используемого катализатора, а также методики по алкилированию кумола, жидкофазному окислению *пара-трет*-бутилкумола, кислотному разложению полученного гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола до *пара-трет*-бутилфенола и ацетона. Также приведены методики, используемых в работе методов анализа: ЯМР ¹H-спектроскопия, ЯМР ¹³C-спектроскопия, ИК-спектроскопия, газо-жидкостная хроматография, тонкослойная хроматография, йодометрическое титрование.

Отдельно стоит отметить, что в данной главе диссертационной работы описаны методики выделения промежуточных и целевых продуктов.

В третьей главе приведены результаты исследований, а также обсуждение полученных данных. В данной главе подробно освещены все стадии разрабатываемого процесса получения *пара-трет*-бутилфенола:

1. Синтез *пара-трет*-бутилкумола. В работе изучена возможность получения *пара-трет*-бутилкумола алкилированием кумола изобутиленом в открытых и в закрытых системах в присутствии гетерогенных катализаторов A36Dry, КУ-2-8, а также $AlCl_3$. Установлено, что при использовании этих каталитических систем алкилирование протекает не селективно и сопровождается образованием наряду с *пара*-изомером *мета*-изомера *трет*-бутилкумола. Алкилированием кумола *трет*-бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты автору удалось полностью исключить образование *мета*-изомера. Найдены условия, позволяющие синтезировать *пара-трет*-бутилкумол с выходом 87-89 % на загруженный спирт. Структура соединения подтверждена с использованием современных методов физико-химического анализа.

2. Аэробное жидкофазное окисление *пара-трет*-бутилкумола до третичного гидропероксида. Данная стадия является ключевой и также хорошо проработана автором диссертации. Было изучено влияния таких параметров процесса как температура, время реакции, концентрация инициатора и катализатора, а также структуры фталимидного катализатора. Найдено, что жидкофазным аэробным окислением *пара-трет*-бутилкумола в присутствии *N*-гидроксифталимида удастся получить третичный гидропероксид *пара-трет*-бутилкумола с селективностью 95-98 % при конверсии углеводорода 35-50 %. Также в данном разделе представлены результаты исследования кинетических закономерностей жидкофазного аэробного окисления *пара-трет*-бутилкумола в присутствии *N*-гидроксифталимида. На основании полученных данных автором составлена математическая модель этого процесса, адекватно описывающая экспериментальные данные. Обоснована каталитическая и иницирующая роль *N*-гидроксифталимида.

3. Кислотное разложение третичного гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола до *пара-трет*-бутилфенола и ацетона является заключительной стадией разрабатываемого метода получения *пара-трет*-бутилфенола. В диссертационной работе рассмотрены два возможных варианта проведения реакции кислотного разложения гидропероксида: в среде исследуемого углеводорода и в среде ацетона. Установлено, что кислотное разложение гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола в среде ацетона обеспечивает выход *пара-трет*-бутилфенола около 90-93 % при полной конверсии гидропероксида. В разделе представлена кинетическая модель данного процесса, которая адекватно описывает экспериментальные данные.

Заключение содержит выводы по работе, которые являются обоснованными и полностью отражают содержание проведенных автором исследований.

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 7 тезисов докладов на научных конференциях. Получен 1 патент на изобретение.

Достоверность результатов работы сомнений не вызывает и обеспечена применением комплекса независимых методов исследования на современном оборудовании, воспроизводимостью экспериментальных данных, обработкой результатов экспериментов и их интерпретацией на основе теоретических представлений.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что впервые предложен и экспериментально подтвержден способ получения *пара-трет*-бутилфенола на основе жидкофазного аэробного окисления *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида и последующего его кислотного разложения. Впервые изучена реакция аэробного жидкофазного окисления *пара-трет*-бутилкумола до гидропероксида в присутствии *N*-гидроксифталимида и его производных. Подтвержден метод оценки каталитической активности фталимидных соединений в реакциях жидкофазного окисления исследуемого углеводорода с использованием значений энергии однократнозанятых молекулярных орбиталей ($\Delta E_{\text{озмо}}$) квантово-химического расчета. Исследована кинетика окисления *пара-трет*-бутилкумола 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. В работе впервые исследовано влияние температуры, концентрации катализатора и начальной концентрации гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола на процесс его кислотного разложения. Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения в присутствии концентрированной серной кислоты, которая адекватно описывает экспериментальные данные и использована для обоснования механизма реакции.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что автором разработан новый перспективный метод получения *пара-трет*-бутилфенола с высокой степенью чистоты, базирующийся на доступном нефтехимическом сырье. Разработанные научные и прикладные основы могут быть использованы для дальнейшей промышленной реализации предлагаемого способа синтеза *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном.

Результаты диссертационного исследования рекомендуются к использованию Новокуйбышевской нефтяной компанией, инженеринговыми компаниями при проектировании новых производств органических продуктов, вузами химико-технологического профиля при подготовке специалистов, магистров по направлению «Химическая технология» (РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИТХТ имени МВ. Ломоносова РГУ МИРЭА, Волгоградский гос. технический университет, Самарский гос. технический университет, Казанский национальный исследовательский технологический университет и др.).

Диссертационная работа хорошо оформлена, материал изложен логично и последовательно, в тексте имеется достаточное количество иллюстративного материала и таблиц, что облегчает восприятие материала. В работе содержится большое количество экспериментального материала, который был получен с применением современных методов исследования. Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

Достоверность выводов и предложений не вызывает сомнений.

В качестве замечаний по работе Ярковой Елизаветы Михайловны можно отметить следующее:

1. В качестве альтернативы одностадийному методу получения *n*-ТБФ предложен трехстадийный метод. Такая замена будет целесообразна только в случае получения высоких выходов целевых продуктов на каждой стадии синтеза. Поскольку автор занимался разработкой всех трех стадий процесса и экспериментально определил показатели каждого процесса (раздел 3.1, стр. 50, заключение, стр. 97), то было бы целесообразно рассчитать и суммарный выход *n*-ТБФ по каждому реагенту.

2. Автор считает, что при разработке процесса алкилирования кумола важно отсутствие в реакционной смеси *орто*- и *мета*-изомеров трет-кумола. При этом в работе нет информации об образовании (или полном отсутствии) *орто*-трет-кумола. Непонятно также, на образование каких побочных продуктов расходуется *трет*-бутиловый спирт, селективность образования *n*-ТБК по которому составляет 87-89%.

3. Для построения кинетической модели процесса окисления *n*-ТБК автор на первом этапе работы использует зависимости скоростей образования побочных продуктов, обосновывая свой выбор статистической погрешностью определения концентраций реагентов и целевых продуктов (ср. 69). С таким подходом можно было бы согласиться, если бы анализ конкретного побочного продукта (димера ГП *n*-ТБК?) проводился аналитическими методами. Из текста работы следует, что концентрация побочного продукта рассчитывалась из материального баланса процесса, т.е. с учетом текущих концентраций углеводорода и гидропероксида *n*-ТБК.

4. Предлагая новый процесс производства *n*-ТБФ, автор не обсуждает вопрос утилизации серной кислоты – катализатора процесса алкилирования.

5. При описании методик проведения экспериментов не указано значения давления, при котором происходит ректификация алкилатов при выделении *n*-ТБК (раздел 3.1, стр. 52.).

6. В автореферате диссертации не совсем удачная нумерация уравнений: трижды она повторяется с позиции 1 (и далее 2,3,...), в частности, на стр. 11 и 15 автореферата, что затрудняет восприятие материала. В тексте диссертации даны ошибочные ссылки на уравнения (1)-(5) в названии таблиц № 18-19. В ряде случаев в предложениях пропущены слова.

В целом нужно отметить, что Яркиной Еленой Михайловной выполнен большой объем экспериментальной работы, получены новые интересные данные о процессах алкилирования кумола, жидкофазного каталитического окисления *n*-ТБК в присутствии органического катализатора. Для последнего процесса разработан метод выделения *N*-гидроксифталимида и показана возможность его многократного использования. Интересные результаты получены и для процесса каталитического разложения ГП *n*-ТБК в среде ацетона. Стоит отметить, что большая часть работы была выполнена с использованием реакторов собственного изготовления. Значительная часть работы связана с разработкой кинетических моделей и с исследованием кинетических закономерностей. Эти данные могут быть успешно использованы для оптимизации условий проведения изучаемых процессов и для проектирования промышленных установок. Однако нужно отметить, что для получения информации о механизме процесса, то есть для получения модели обладающей предсказательной силой, целесообразно использовать рациональную стратегию изучения механизмов многомаршрутных реакций. Важными этапами этой стратегии являются рассмотрение всех возможных гипотез и их дискриминация с использованием физико-химических методов (идентификация продуктов реакции, интермедиагов) и кинетических экспериментов.

Диссертационная работа Яркиной Е.М. представляет собой самостоятельно выполненную завершенную научно-квалификационную работу, обладает внутренним единством, содержит новые научные результаты и положения, выдвигаемые для публичной защиты. На основании изложенного выше можно утверждать, что диссертационная работа Яркиной Елизаветы Михайловны «Гидропероксидный метод получения пара-трет-бутилфенола совместно с ацетоном» представляет собой завершенное научное исследование, выполненное в соответствии п. п. 2, 4, 5 и 6 паспорта специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

По актуальности, научной новизне, практической значимости работа 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, а её автор – Яркина Елизавета Михайловна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Отзыв ведущей организации на диссертацию Яркиной Елизаветы Михайловны «Гидропероксидный метод получения *пара-трет*-бутилфенола совместно с ацетоном» обсужден и утвержден на заседании кафедры химии и технологии основного органического синтеза ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) 8 июня 2023 г. (протокол № 12).

Отзыв составила
заведующий кафедрой химии и химической технологии
основного органического синтеза
ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»
доктор технических наук (05.17.04),
профессор

Фролкова Алла Константиновна

телефон: 8-985-310-5323
e-mail: frolova@gmail.com

Подпись Фролковой А.К. заверяю
Заместитель первого проректора



Ефимова Юлия Александровна

ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»
119454, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 78,
телефон: +7(499)215-63-63
e-mail: rector@mirea.ru