

Заключение диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета 12 февраля 2025 г. № 1

О присуждении Ягудину Дамиру Ильшатовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Гетерофазный каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола» по специальности 2.6.10. Технология органических веществ принята к защите 30.10.2024 (протокол заседания № 26) диссертационным советом 24.2.312.09, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (420015, Казань, ул. Карла Маркса, 68, приказ Минобрнауки России о создании совета №1351/нк от 24.10.2022).

Соискатель Ягудин Дамир Ильшатович, 09 апреля 1996 года рождения, в 2020 году окончил магистратуру федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», в 2024 году окончил аспирантуру очной формы обучения федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», работает в должности инженера на кафедре общей химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре общей химической технологии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор технических наук, доцент Каралин Эрнест Александрович, Федеральное государственное бюджетное

образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», кафедра общей химической технологии, доцент.

Официальные оппоненты:

Бадикова Альбина Дарисовна, доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра «Физическая и органическая химия», заведующий кафедрой;

Ильясов Ильдар Равилевич, кандидат химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», научно-исследовательская лаборатория «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» (сектор аккумулирования водорода в жидком носителе) Химического института им. А.М. Бутлерова, старший научный сотрудник;

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново, в своем положительном отзыве, подписанном Прозоровым Дмитрием Алексеевичем, доктором химических наук, главным научным сотрудником научно-исследовательской лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, указала, что диссертация Ягудина Д.И. «Гетерофазный каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола», является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по разработке эффективной каталитической системы на основе палладия и вольфрама для процесса гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Диссертационная работа Ягудина Д.И. соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Соискатель Ягудин Дамир Ильшатovich заслуживает присуждения ученой степени

кандидата технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Соискатель имеет 8 опубликованных работ, все по теме диссертации, общим объемом 3,24 печ. л. (личный вклад соискателя 80%), из них 3 статьи в рецензируемых отечественных научных изданиях из списка, рекомендованного Высшей аттестационной комиссией Российской Федерации для размещения материалов диссертаций, 4 тезиса докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций, 1 патент РФ.

В работах соискателя приведены результаты по синтезу палладиевого катализатора на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия и вольфрамсодержащего катализатора на основе оксида алюминия, по исследованию их физико-химических свойств, по оценке гидрирующей и дегидратирующей активности катализаторов, по исследованию качественного и количественного компонентного состава диметилфенилкарбинольной фракции (ДМФК-фракции) процесса гидрогенолиза в производстве оксида пропилена по кумольной технологии.

Диссертация не содержит недостоверных сведений об опубликованных соискателем ученой степени работах. В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных соискателем в соавторстве, без ссылок на соавторов.

Наиболее значимые работы по теме диссертации:

1. **Ягудин, Д.И.** Возможные направления образования побочных продуктов на стадии эпоксицирования в кумольной технологии получения оксида пропилена / **Д.И. Ягудин**, Э.А. Каралин, Н.С. Елкин, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампиди // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, №12. – С. 78-84. (К2).

2. **Ягудин, Д.И.** Каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола / **Д.И. Ягудин**, Э.А. Каралин, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампиди // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, №7. – С. 44-49. (К2).

3. **Ягудин, Д.И.** Палладий, нанесенный на гидротермально модифицированный оксид алюминия: физико-химические и каталитические свойства / **Д.И. Ягудин**, Э.А. Каралин, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампиди // Журнал прикладной химии. – 2024. – Т. 97, №2. – С. 161-169. <https://doi.org/10.31857/S0044461824020063>

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от: д.х.н., профессора **Левановой С.В.**, профессора кафедры «Технология органического и нефтехимического синтеза» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет» (г. Самара); д.х.н., профессора **Воронина С.Г.**, профессора кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кузбасский государственный технический университет им Т.Ф. Горбачева» (г. Кемерово); д.т.н. **Дыкмана А.С.**, генерального директора неправительственной организации «ЕВРОХИМ» (г. Санкт-Петербург); д.х.н., профессора **Козловского Р.А.**, заведующего кафедрой «Химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (г. Москва); к.х.н. **Баталова Р.С.**, главного специалиста лаборатории химических источников тока общество с ограниченной ответственностью «Рэнера» (г. Москва).

Все отзывы положительные. В отзывах отмечено, что результаты работы Ягудина Д.И. представляют собой практический интерес в области технологии основного органического синтеза, в частности расположения узла выделения несимметричных простых эфиров после финишной стадии гидрогенолиза диметилфеникарбинола (ДМФК) в кумольной технологии производства оксида пропилена. Практическую значимость имеют представленные в автореферате результаты по тестированию эффективной бинарной каталитической системы в реакции гетерофазного гидрогенолиза ДМФК, по оценке реакционной способности несимметричных простых эфиров в условиях гидрогенизационной обработки ДМФК-фракции, что позволило увеличить выход изопропилбензола (98-100%), снизить негативное воздействие на окружающую среду и повысить ресурсную эффективность производства оксида пропилена.

В качестве основных вопросов и замечаний по содержанию автореферата отмечено:

1) В автореферате не указано, почему при масштабировании эксперимента в реакторе объемом 1,0 л при загрузке гранул оксида алюминия – 100 г соотношение $m_{\text{вода}} : m_{\text{ОА}}$ было взято 7:1, а не 10:1, как приведено в табл. 1. 2) Чем обоснован выбор образца носителя ГТО 185_4

(табл. 2) для синтеза катализатора гидрогенолиза диметилфенилкарбинола? (Воронина С.Г.)

1) Исследования диссертанта ориентированы на одну из стадий кумольной технологии получения оксида пропилена. Какие основные преимущества данной технологии в сравнении с процессом, в котором в качестве эпоксидирующего агента используется пероксид водорода?

2) Диссертант отмечает, что необходимым требованием к разрабатываемому катализатору гидрогенолиза диметилфенилкарбинола является его гидротермальная устойчивость. Почему в случае синтеза вольфрамсодержащего катализатора в качестве носителя использовался оксид алюминия, а не гидротермально модифицированный оксид алюминия?

3) Стр. 11 автореферата «...в качестве образца сравнения использовался коммерческий меднохромбариевый катализатор...». Чем обусловлен выбор данного катализатора для сравнения каталитических свойств синтезированных диссертантом катализаторов? (Дыкман А.С.)

1) Целью работы была разработка каталитической системы для гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Однако эффективность разработанных каталитических систем в реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола была исследована только в реакторе смешения с использованием суспендированного катализатора. 2) На стр. 8 сказано, что механическая прочность гранул носителей, полученных посредством ГТО ОА, сохраняется на уровне 86-90% от гранул исходного ОА. Какая при этом достигается степень превращения ОА в бемит? 3) Не хватает пояснений к описанию раздела «Скрининг моно- и бифункциональных катализаторов на модельной системе «ДМФК-толуол»»: о какой реакции идет речь? Чем создается давление в реакторе? Не расшифрованы символы в таблице: $K_{\text{ДМФК}}$ и $\beta_{\text{ИПБ}}$. 4) Изучалась ли стабильность смешанной каталитической системы, например, в повторных циклах гидрогенолиза? (Козловский Р.А.)

1) Недостаточно подробно описана взаимосвязь конверсии, скорости реакции ДМФК относительно $S_{\text{БЭТ}}$ гранул ОА и ГТО ОА для синтезируемых систем катализаторов. 2) В автореферате в явном виде не представлены химические реакции превращения реагентов. 3) Неявно представлен выбор определенного ГТО ОА для Pd и использование носителя ОА без ГТО для вольфрамового катализатора. 4) Использование устаревшей размерности давления кгс/см². (Баталов Р.С.)

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы, а также способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация известна своими достижениями в области синтеза катализаторов и адсорбентов, жидкофазных гетерогенно-каталитических процессов, в частности, реакций жидкофазной гидрогенизации, а также термодинамики процессов адсорбции из растворов на пористых материалах. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации (Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В., Никитин К.А., Осадчая Т.Ю., Гордина Н.Е. и др.) в российских и международных изданиях (Российский химический журнал, Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология, Журнал физической химии, Тонкие химические технологии, Catalysts, Russian Journal of General Chemistry, Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces). Ведущая организация и оппоненты не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:

разработан палладиевый катализатор на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия (Pd/ГТО-ОА) и *установлена* его высокая активность по отношению к гидрированию алифатической двойной связи (этилен, гексен-1, альфа-метилстирол) и низкая по отношению к ароматическому кольцу алкилбензола (изопропилбензола);

установлено количественное значение теплоты адсорбции активированного комплекса диметилфенилкарбинола с каталитическим центром на поверхности $\text{WO}_3/\text{ОА}$ (100 ± 33 кДж/моль);

установлено, что в реакции дегидратации диметилфенилкарбинола в жидкой фазе в присутствии разработанного катализатора $\text{WO}_3/\text{ОА}$, температурный порог начала реакции снижается на $\sim 50^\circ\text{C}$, а наблюдаемая энергия активации в кинетической области протекания реакции уменьшается на ~ 100 кДж/моль в сравнении с некаталитической (термической) реакцией.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

предложен метод управления удельной поверхностью оксида алюминия, используемого в качестве исходного материала для синтеза

носителя катализаторов гидрогенолиза ДМФК, путем его гидротермальной модификации;

доказано, что дегидратирующая активность по отношению к диметилфенилкарбинолу оксида вольфрама (VI), нанесенного на оксид алюминия (WO_3/OA), обусловлена средними и сильными поверхностными кислотными центрами, характеризующимися температурой десорбции молекулы-зонда (аммиак) свыше 200°C .

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

разработан низкотемпературный способ регулирования удельной поверхности носителя катализаторов путем варьирования температуры и времени гидротермальной обработки оксида алюминия, обеспечивающий возможность синтеза гидротермально устойчивого носителя с удельной поверхностью в диапазоне $25\text{--}55\text{ м}^2/\text{г}$;

установлены физико-химические свойства серии катализаторов ($\text{Pd}/\text{ГТО-OA}$), разработанных для гетерофазного каталитического гидрогенолиза диметилфенилкарбинола и отличающихся содержанием палладия: удельная поверхность и параметры пористой структуры; морфология частиц носителя в пористой структуре гранул; механическая прочность гранул; распределение каталитически активного компонента по объему гранулы; температурный режим активации;

установлен качественный и количественный компонентный состав образца ДМФК-фракции, выделенной из продуктов эпексидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии изопропанола (соразтворителя) и гомогенных молибденовых катализаторов (стендовая установка, цех 1122 ПАО «Нижекамскнефтехим»), что позволит оптимизировать процесс гидрогенолиза ДМФК в присутствии разработанной бинарной каталитической системы;

установлено наличие и направление образования несимметричных простых эфиров изопропанола (1-изопропокси-2-пропанол, 2-изопропокси-1-пропанол, (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол) при эпексидировании пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов, что приведет к снижению выхода оксида пропилена;

установлена устойчивость несимметричных простых эфиров (1-изопропокси-2-пропанол и 2-изопропокси-1-пропанол) в условиях гидрогенизационной обработки ДМФК-фракции и *предложено* в

технологической схеме производства оксида пропилена место расположения узла выделения этих соединений после стадии гидрогенолиза ДМФК.

Оценка достоверности результатов исследования выявила, что работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, результаты основаны на экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и аналитических методов исследования. Статистическая обработка экспериментальных данных проводилась с использованием корреляционного и линейного регрессионного методов анализа.

Теория построена на известных фактах и базируется на установленных закономерностях по тематике исследования, согласуется с опубликованными экспериментальными данными по направлению диссертационной работы.

Идея базируется на анализе литературных данных, связанных с синтезом, исследованием, применением гетерогенных катализаторов гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Использованы современные методы анализа, такие как низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, лазерная дифракция, рентгеноструктурный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом, температурно-программируемая десорбция аммиака, газовая хроматография, хромато-масс спектрометрия, определение механической прочности гранул на раздавливание, термогравиметрический анализ, гравиметрия.

Выводы обоснованы и достоверны; полученные результаты являются воспроизводимыми, согласуются между собой и не противоречат литературным данным.

Личный вклад соискателя заключается в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке научных выводов, подготовке результатов исследований к публикациям, обсуждении результатов исследований на международных и всероссийских конференциях, оформлении патента РФ на способ получения носителя на основе оксида алюминия с регулируемой удельной поверхностью.

Соискатель ответил на прозвучавшие в ходе заседания замечания и

вопросы, привел собственную аргументацию. С рядом высказанных замечаний соискатель согласился.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования.

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в профильных научно-исследовательских институтах и учебных учреждениях, проводящих исследования в области гетерогенного катализа, например, федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук», федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова», федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук», федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Ярославский государственный технический университет», федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт», федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», федеральном государственном бюджетном учреждении науки Ордена Трудового Красного Знамени «Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук», федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук», а также на промышленных предприятиях, использующих технологии, включающие стадии гетерогенно-каталитической дегидратации и гетерогенно-каталитического гидрирования (ПАО «Нижнекамскнефтехим», ПАО «Казаньоргсинтез», ПАО «Газпромнефть», ООО «ЗапСибНефтехим», НПО «ЕВРОХИМ», ООО «НИАП-Катализатор», СКТБ «Катализатор»).

По своему содержанию диссертация отвечает паспорту специальности 2.6.10. Технология органических веществ: 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» и п. 5. в части «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...».

Диссертационным советом сделан вывод, что диссертация Ягудина Д.И. соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» ВАК Минобрнауки России (постановление Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), является научно-квалификационной работой, в которой решена важная научно-практическая задача разработки эффективной каталитической системы гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

На заседании 12.02.2025 г. диссертационный совет принял решение присудить Ягудину Дамиру Ильшатовичу ученую степень кандидата технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ за решение задачи по разработке эффективной каталитической системы гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

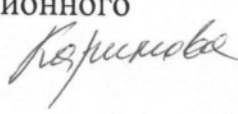
При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 21 человек, из них 6 членов диссертационного совета по специальности, рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 21, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель диссертационного
совета 24.2.312.09



Вольфсон Светослав Исаакович

Ученый секретарь диссертационного
совета 24.2.312.09



Каримова Лиана Хатифьяновна



12 февраля 2025 г.