

О Т З Ы В

**официального оппонента Каримова Олега Хасановича
на диссертационную работу Ахмадуллина Рената Маратовича
«Стабилизаторы и катализаторы на основе производных хинона: синтез,
свойства и применение», представленную
на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 2.6.10. Технология органических веществ**

Актуальность темы исследования

Современная химическая промышленность остро нуждается в высокоэффективных и функциональных реагентах и продуктах – стабилизаторах, катализаторах, функциональных мономеров, однако существующие методы их получения часто характеризуются низкой селективностью, использованием токсичных реагентов, образованием трудноутилизируемых отходов и зависимостью от импортного сырья. Особенно остро эта проблема проявляется в области синтеза пространственно-затрудненных фенольных антиоксидантов для шинных и пластиковых материалов, а также в процессах глубокой очистки углеводородного сырья от сернистых соединений. Разработка новых каталитических систем, позволяющих проводить такие превращения с высокой эффективностью в мягких условиях, является одной из ключевых задач современной химической технологии.

Несмотря на многолетние исследования в данной области, до настоящего времени не существовало технологически приемлемых решений, позволяющих получать ключевые фенольные антиоксиданты, такие как 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенил, с высокими выходом и чистотой при минимальном образовании отходов. Предложенное в диссертационной работе Р.М. Ахмадуллина решение указанной проблемы базируется на создании нового класса гетерогенных катализаторов, активными компонентами которых выступают хиноидные и олигомерные структуры. Для жидкофазного окисления и дегидрирования пространственно-затрудненных фенолов разработаны научно обоснованные подходы к созданию таких систем, позволяющие получать 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинон (ТТБДФХ), 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенил (ТТББФ) и 4,4'-бифенол – соединения, без которых невозможно производство термостойких полимеров и высокоэффективных стабилизаторов. В отличие от существующих аналогов, разработанные гетерогенные катализаторы обеспечивают высокую селективность процессов (до 99 %), допускают многократное использование и не загрязняют целевые продукты остаточными металлами, что соответствует требованиям, приобретающим особую значимость при получении антиоксидантов высокой чистоты.

Проблема создания стабильных и эффективных катализаторов для демеркаптанзации сжиженных углеводородных газов также нашла в работе свое решение. Разработанные на основе олигопирокатехолатов металлов

переменной валентности, иммобилизованных на полимерной матрице, катализаторы демонстрируют активность, существенно превышающую показатели промышленных фталоцианиновых систем, при сохранении стабильности в течение 30 циклов использования. Обеспечиваемая при этом возможность организации замкнутых технологических схем регенерации щелочи позволяет не только повысить эффективность очистки сырья от меркаптанов, но и существенно сократить образование отходов и энергозатраты.

Ценность работы определяется системным подходом, в рамках которого хинонные и фенольные производные рассматриваются как взаимодополняющие компоненты единого технологического цикла. Фундаментальные закономерности редокс-превращений, установленные автором, позволяют организовать циклический процесс последовательных превращений исходного фенольного сырья через стадии образования промежуточных хинонов и их последующего восстановления до целевых продуктов с рециркуляцией реагентов и возвратом маточных растворов, благодаря чему суммарная конверсия сырья достигает 95 % и более при минимальных безвозвратных потерях. Предложенный подход к синтезу олигохинонов с использованием пространственно-затрудненных хинонов в качестве дегидрирующих агентов открывает перспективы создания новых функциональных материалов, сочетающих антиоксидантные и каталитические свойства. Подтверждением практической значимости исследования служат успешное масштабирование технологических решений до промышленного уровня, наработка опытных партий продуктов и внедрение катализатора на основе олигопирокатехолата меди в промышленную эксплуатацию с подтвержденным экономическим эффектом – все это позволяет говорить о безусловной актуальности диссертационной работы как с научной, так и с прикладной точек зрения.

Научная новизна и практическая значимость работы

Научная новизна диссертационной работы:

1. Разработан новый тип водно-щелочного катализатора для окисления стерически затрудненных фенолов, активность которого обеспечивается присутствием продуктов окисления сероорганических соединений, выполняющих функции промоторов. В отличие от известных щелочных систем, для которых характерен индукционный период, предложенный катализатор позволяет начинать окислительный процесс сразу после введения в реакционную среду, что достигается за счет комплексного влияния сероорганических компонентов на основность среды, межфазный перенос и стабилизацию активных кислородных частиц.
2. Предложен способ стабилизации гетерогенных щелочных катализаторов, основанный на формировании гидрофобного поверхностного слоя, предотвращающего дезактивацию твердой щелочи реакционной водой. В отличие от традиционных подходов, предполагающих непрерывное удаление

воды или использование сложных катализаторных композиций, разработанный метод позволяет сохранять активность катализатора в течение 19 циклов за счет создания каркасной структуры Na-Ti-O и последующей гидрофобизации поверхности фенолятными группами.

3. Впервые показано, что двухатомные фенолы и олигогидрохинон, образующийся из 1,4-бензохинона в водной среде, способны количественно восстанавливать пространственно-затрудненные хиноны до соответствующих гидроксипроизводных, что позволяет отказаться от использования традиционных восстановителей и проводить процесс в мягких условиях. Предложен механизм образования олигомерных хиноидных структур, раскрывающий роль воды как участника редокс-превращений, изменяющего стехиометрию процесса за счет дополнительных восстановительных стадий.

4. Разработан двухстадийный метод синтеза олигопирокатехолатов металлов переменной валентности (Ni, Cu, Co, Fe, Mn), включающий олигомеризацию пирокатехина с получением натриевого производного и последующее замещение катионов натрия на ионы соответствующих двухвалентных металлов. Полученные олигомерные металлокомплексы относятся к новому классу гетерогенных каталитических систем, активность которых в реакциях окисления меркаптанов превосходит промышленные фталоцианиновые катализаторы при более доступной технологии получения и меньшей себестоимости.

5. Для нового класса гетерогенных катализаторов на основе олигопирокатехолатов металлов впервые установлены кинетические закономерности жидкофазного окисления меркаптидов натрия, включающие псевдопервый порядок по меркаптиду, дробный по кислороду, отрицательный по гидроксид-ионам и третий по концентрации каталитических центров. Предложен механизм реакции, в котором лимитирующей стадией является отрыв алкилтиольного радикала от металлсодержащего центра.

Практическая значимость диссертационной работы:

1. Разработаны гетерогенно-каталитические методы синтеза 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинона, 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксибифенила и 4,4'-бифенола, прошедшие опытно-промышленную проверку на пилотной установке с наработкой опытных партий указанных соединений. Разработаны технические условия и утверждены паспорта безопасности химической продукции.

2. Предложен способ получения олигохинонов с использованием пространственно-затрудненных хинонов в качестве дегидрирующих агентов, позволяющий одновременно синтезировать олигомерные хиноидные структуры и ценные фенольные продукты. Показано, что олигохиноны могут применяться как стабилизирующие добавки, повышающие термоокислительную стойкость полифениленсульфида, и как антирадиационные добавки для полипропилена.

3. Разработан гетерогенный катализатор на основе олигопирокатехолата меди, иммобилизованного в полиэтилен высокой

плотности (ОПК-Сu/ПЭВП), для жидкофазного окисления меркаптидов в щелочной среде. Катализатор сохраняет активность не менее 30 циклов, по скорости окисления превосходит промышленный фталоцианиновый катализатор и характеризуется существенно более низкой себестоимостью. Разработаны технические условия и паспорт безопасности на катализатор. Катализатор ОПК-Сu/ПЭВП внедрен в промышленный процесс демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов на АО «Новошахтинский завод нефтепродуктов»; экономический эффект от внедрения за 2023-2024 гг. составил 160,9 млн рублей. Предприятиями ПАО «Орскнефтеоргсинтез», АО «Газпромнефть-Московский НПЗ» и ООО «Первый Завод» закуплены лицензионные права и находятся на стадии строительства блоки демеркаптанизации с возможностью использования данного катализатора.

Объем и структура работы

Диссертационная работа включает введение, шесть глав, заключение, список литературы и приложения. Работа изложена на 435 страницах машинописного текста, содержит 75 таблиц и 124 рисунка, 3 приложения на 12 страницах. Библиографический указатель включает 460 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность, сформулированы цель и задачи исследования, приведены научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, перечислены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава диссертации представляет собой систематизированный обзор современных исследований в области синтеза 4,4'-бифенола, 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинона и 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксифенила. Рассмотрены методы окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола с использованием органических и неорганических окислителей, а также каталитического окисления молекулярным кислородом. Показано, что существующие способы получения указанных соединений характеризуются низкой селективностью, использованием токсичных реагентов и отсутствием эффективных гетерогенных каталитических систем. Проанализированы стабилизирующие свойства ТТББФ и ТТБДФХ в составе полимерных материалов.

Во **второй главе** представлено обобщение литературных данных о способах синтеза и свойствах олигохинонов. Рассмотрены механизмы полимеризации хинонов (катионная, радикальная, окислительная поликонденсация, электрохимическая полимеризация), факторы, определяющие строение и свойства образующихся олигомеров. Проанализированы каталитические, антиоксидантные и энергоаккумулирующие свойства металлокомплексов полихинонов, показан их потенциал в качестве гетерогенных катализаторов и стабилизаторов полимеров.

Третья глава посвящена разработке гетерогенно-каталитических технологий получения ТТБДФХ и ТТББФ. На первом этапе предложен новый водно-щелочной катализатор КОФ, содержащий продукты окисления сероорганических соединений (диметилсульфоксид, диметилсульфон и их производные). В отличие от традиционных щелочных систем с индукционным периодом до 300 минут, разработанный катализатор обеспечивает окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола (ДТБФ) без индукционного периода с конверсией 99,9 % и селективностью по ТТБДФХ до 91 % за 150 минут. Установлено, что сероорганические промоторы усиливают нуклеофильные свойства щелочной среды, интенсифицируют межфазный перенос и стабилизируют активные кислородные формы. Катализатор сохраняет активность в течение 16 циклов.

Разработаны гетерогенные щелочные катализаторы и на основе твердого гидроксида натрия, модифицированного оксидами титана (КГЩTi) и кобальта (КГЩCo), с формированием гидрофобного поверхностного слоя, предотвращающего дезактивацию реакционной водой. Катализатор КГЩTi сохраняет активность в течение 19 циклов. Показано, что активность катализатора зависит от d-электронной конфигурации оксида: для стадии окисления наибольшую активность проявляет Co_3O_4 , для стадии дегидрирования – TiO_2 .

Исследована кинетика окисления ДТБФ и ТТББФ на КГЩTi и КГЩCo. Для окисления ДТБФ установлен первый порядок по субстрату и катализатору, энергия активации на КГЩTi составляет 38 ± 4 кДж/моль, на КГЩCo – 49 ± 14 кДж/моль. Окисление ТТББФ протекает с дробным порядком 0,5 по субстрату; введение ТТБДФХ оказывает автокаталитическое действие. Изучено дегидрирование ДТБФ ТТБДФХ-ом на КГЩTi: реакция имеет второй порядок по ТТБДФХ, энергия активации 188 ± 26 кДж/моль; максимальный выход ТТББФ достигает 99,3% в толуоле при 170 °С и давлении 0,5 МПа. На основе термодинамических параметров обоснован выбор катализатора для каждой стадии процесса.

Разработан способ восстановления ТТБДФХ до ТТББФ с использованием гидрохинона, пирокатехина и 1,4-бензохинона (через стадию образования олигогидрохинона). При мольном соотношении ТТБДФХ : гидрохинон = 2:1 и температуре 150 °С за 30 минут достигается полная конверсия ТТБДФХ с выходом ТТББФ более 99% и массовой долей основного вещества не менее 99,5 %. Установлено, что вода является активным участником процесса, реализуя дополнительные восстановительные стадии, изменяющие стехиометрию реакции.

Четвертая глава посвящена синтезу олигохинонов и созданию на их основе каталитических и стабилизирующих систем. Установлено, что при восстановлении пространственно-затрудненных хинонов двухатомными фенолами в водно-углеводородной среде наряду с целевыми гидроксипроизводными образуются олигомерные хиноидные структуры с молекулярной массой до 1150–1420 Да. Предложен механизм олигомеризации, включающий депротонирование 1,4-бензохинона, нуклеофильное

присоединение и внутримолекулярный редокс-перенос. Установлена роль воды как активного участника процесса, способного изменять стехиометрию восстановительных превращений за счет дополнительных одноэлектронных стадий.

Разработан двухстадийный метод синтеза олигопирокатехолов металлов переменной валентности (Ni, Cu, Co, Fe, Mn), основанный на олигомеризации пирокатехина с образованием натриевой формы и последующем замещении катионов натрия на ионы соответствующих двухвалентных металлов. Методом порошковой рентгеновской дифракции установлена индивидуальность кристаллических фаз синтезированных соединений; для медьсодержащего производного определены параметры элементарной ячейки и предложена модель спиральной структуры с периодом повторяемости 8,7 Å.

Исследована каталитическая активность полученных олигопирокатехолов в реакции жидкофазного окисления меркаптидов натрия. Наибольшую активность проявило соединение меди; катализатор ОПК-Cu/ПЭВП превосходит по скорости окисления промышленный фталоцианиновый катализатор КСМ-Х в 1,3–1,5 раза и сохраняет стабильность в течение 30 циклов. Установлены кинетические закономерности процесса, предложен механизм, в котором лимитирующей стадией является отрыв алкилтиольного радикала от металлсодержащего центра. Показана эффективность олигохинонов как стабилизирующих добавок для полимерных материалов: они повышают термоокислительную устойчивость полифениленсульфида и снижают радиационную деструкцию полипропилена. Выполнен сравнительный расчет себестоимости катализаторов, показавший экономическую целесообразность разработанного ОПК-Cu.

Пятая глава содержит результаты масштабирования разработанных технологических решений. На основе материальных балансов, рассчитанных при переходе от лабораторного реактора объемом 250 мл к пилотному аппарату на 25 л, показана воспроизводимость всех стадий синтеза ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4'-бифенола. Реализована технологическая схема с возвратом маточных растворов и рециркуляцией непрореагировавшего ДТБФ, что в установившемся цикле обеспечивает суммарную конверсию сырья выше 95%. В ходе опытно-промышленных испытаний наработаны опытные партии продуктов (100 кг ТТБДФХ, 100 кг ТТББФ, 20 кг 4,4'-бифенола), разработаны технические условия и утверждены паспорта безопасности.

Представлены результаты промышленного внедрения катализатора ОПК-Cu/ПЭВП на установке демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов (СУГ) АО «Новошахтинский завод нефтепродуктов». Принципиальная технологическая схема включает щелочную абсорбцию меркаптанов с последующей регенерацией раствора в реакторе со слоем катализатора. Мониторинг работы блока за период 2023-2025 гг. подтверждает стабильное достижение нормативных показателей: остаточное содержание меркаптановой серы в очищенном СУГ не превышает 11 ppm при нормативе 130 ppm.

Экономический эффект от внедрения за 2023-2024 гг. составил 160,9 млн рублей. Ряд предприятий закупили лицензионные права на использование катализатора и находятся на стадии строительства собственных блоков демеркаптанзации.

В шестой главе приведены сведения об использованных реагентах, оборудовании и методиках проведения синтезов. Подробно описаны способы получения ТТБДФХ, ТТББФ, 4,4'-бифенола, олигохинонов и олигопирокатехолатов металлов, а также процедуры приготовления катализаторов КОФ, КГЩ, КГЩТи, КГЩСо и ОПК-Сu/ПЭВП. Для идентификации синтезированных соединений и контроля состава реакционных смесей использован комплекс физико-химических методов: газовая и жидкостная хроматография, ИК- и ЯМР-спектроскопия, ЭПР- и ЭЯДР-спектроскопия, MALDI-TOF масс-спектрометрия, порошковая рентгеновская дифракция, электронная микроскопия с элементным анализом, дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ. Изложены методики обработки кинетических данных для определения порядков реакций, констант скорости, энергии активации, а также расчета термодинамических параметров активации и оценки стабилизирующего действия полученных соединений в полимерных материалах.

Степень достоверности полученных результатов

Достоверность результатов, представленных в диссертационной работе, обеспечивалась комплексным подходом к проведению исследований, включающим значительный объем экспериментальных данных, полученных с использованием современных физико-химических методов анализа. Идентификация синтезированных соединений проводилась с применением взаимодополняющих независимых методов, что подтверждает корректность установленных структур. Кинетические параметры определены с использованием стандартных методик обработки экспериментальных данных; воспроизводимость результатов подтверждена многократными параллельными опытами и статистической обработкой с оценкой доверительных интервалов. Особое внимание в работе уделялось соответствию условий лабораторных испытаний реальным промышленным параметрам, что позволило обеспечить надежность масштабирования разработанных технологических решений. Методология исследования выбрана корректно и соответствует поставленным задачам.

Диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне с соблюдением всех методологических требований. Четкая структура работы обеспечивает логическую взаимосвязь между поставленными задачами, методами их решения и полученными результатами. Выводы диссертации базируются на экспериментальных данных и согласуются с современными представлениями физической и органической химии и химической кинетики. Основные результаты опубликованы в ведущих рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК, и прошли апробацию на российских и международных

конференциях, что подтверждает их научную обоснованность и практическую значимость.

Подтверждение публикаций основных результатов работы в научных изданиях

Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации. По теме диссертации опубликовано 44 научных труда, в том числе 17 статей, в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ (из них 7 статей в журналах, включенных в «Белый список» и международные базы цитирования Scopus, Web of Science); 24 тезиса докладов на международных и всероссийских конференциях; 3 патента РФ на изобретения.

По диссертационной работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. В разделе 3.2.3 представлены результаты сравнительного исследования активности оксидов металлов в составе катализаторов КГЦМ, на основании которых сделан вывод о корреляции каталитической активности с d-электронной конфигурацией. Вместе с тем известно, что на активность оксидных систем существенное влияние оказывают также кислотно-основные свойства поверхности, характер координации активных центров и их устойчивость в реакционной среде. Учитывались ли автором комплекс указанных факторов при интерпретации полученных зависимостей, или вывод о влиянии электронного строения является предварительным и требует дополнительного обоснования?
2. При изучении окисления ДТБФ и ТТББФ на катализаторах КГЦТi и КГЦСо определены порядки реакции по субстрату и катализатору (стр. 167–177, 189–197). При этом кинетические зависимости скорости реакции от концентрации кислорода демонстрируют характерный выход на плато (область насыщения). Такой вид кривых обычно свидетельствует о переходе реакции в нулевой порядок по окислителю при полном заполнении активных центров поверхности, что может описываться различными конкурирующими механизмами (например, Ленгмюра-Хиншельвуда или Или-Ридила). Чем обусловлен выбор конкретной кинетической модели с адсорбционным насыщением, использованной в работе, и рассматривались ли автором альтернативные математические схемы для аппроксимации этих экспериментальных данных?
3. На стр. 267 представлены данные о сохранении активности катализатора ОПК-Сu/ПЭВП в течение 30 циклов, однако в работе практически отсутствуют результаты анализа состояния разработанных систем после длительной эксплуатации. Проводились ли исследования морфологии и элементного состава поверхности отработанных катализаторов, в частности, на предмет вымывания активного компонента? Кроме того,

хотя в главе 4 подробно изучено влияние воды на химизм и протекание побочных реакций восстановления, в работе не раскрыт вопрос влияния влаги на стабильность твердых щелочных центров катализаторов КГЩТi и КГЩСо. Поскольку в процессах жидкофазного окисления ДТБФ побочным продуктом является вода, как в технологическом контексте оценивалось влияние накапливающейся реакционной влаги на стабильность именно твердых щелочных центров катализатора при масштабировании процесса? Ответ на эти вопросы позволил бы более обоснованно прогнозировать ресурс катализаторов в промышленных условиях.

4. При исследовании кинетики окисления меркаптидов натрия (стр. 271-278) автором установлены частные порядки реакции и предложен механизм с лимитирующей стадией отрыва алкилтиольного радикала. В то же время для каталитических реакций в трехфазных гетерогенных системах с участием газообразного кислорода нередко наблюдаются диффузионные ограничения (как внешние – на границе раздела фаз, так и внутренние – в порах полимерной матрицы ПЭВП катализатора). Из материалов работы не вполне ясно, как именно оценивался вклад внешне- и внутридиффузионных факторов в наблюдаемую кинетику (например, путем варьирования интенсивности перемешивания и размера частиц носителя). Насколько обоснованно в данном случае отнесение процесса к чисто кинетически контролируемой области?
5. Замечания по оформлению диссертации. Диссертационная работа оформлена на высоком уровне, однако в тексте присутствуют единичные опечатки: на стр. 172 в тексте дана ошибочная ссылка на рисунок 3.1.3.5 вместо рисунка 3.3.1.5; на стр. 222 схема ошибочно пронумерована как 4.2.2 вместо 4.1.2.

Однако, указанные замечания не затрагивают принципиального содержания диссертации и не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Заключение

Диссертационная работа Ахмадуллина Рената Маратовича на тему «Стабилизаторы и катализаторы на основе производных хинона: синтез, свойства и применение» является завершенной и оригинальной работой, результаты которой представляют собой новые научно обоснованные технологические решения в области создания высокоэффективных гетерогенно-каталитических систем для процессов направленного жидкофазного окисления и очистки углеводородного сырья, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие отечественной химической промышленности и решение задач импортозамещения функциональных полимерных добавок и реагентов. Результаты диссертационной работы успешно реализованы в промышленном масштабе, способствуя развитию передовых отечественных технологий, снижению зависимости от импортных

По своей тематике, цели, постановке задач исследования и полученным результатам работа Ахмадуллина Рената Маратовича «Стабилизаторы и катализаторы на основе производных хинона: синтез, свойства и применение» отвечает пунктам 1, 4, 5 паспорта специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Автор представленной диссертационной работы, Ахмадуллин Ренат Маратович, заслуживает присуждения степени доктора технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Доцент кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина
Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»,
доктор технических наук (2.6.10. Технология органических веществ),
доцент (02.00.13 – Нефтехимия)

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
Адрес: 119454, г. Москва, Проспект Вернадского, 78
Сайт: www.mirea.ru, тел.: +7 (499) 600-80-80 (доб. 20305)
E-mail: karimov@mirea.ru



Олег Хасанович Каримов
« 13 » августа 2026 г.

Подпись руки Карелова Д. Н.
УДОСТОВЕРЯЮ:
Начальник Управления кадров М. М. Буханова

