

ОТЗЫВ

официального оппонента Бадиковой Альбины Дарисовны

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 диссертации. Диссертационная работа Р.М. Ахмадуллина посвящена решению крупной научно-технической проблемы, состоящей в создании научных основ и технологически реализуемых гетерогенно-каталитических процессов получения функциональных производных хинона и фенола, а также катализаторов для окислительной очистки углеводородного сырья. Выбранное направление непосредственно связано с обеспечением технологической независимости отечественной химической и нефтеперерабатывающей промышленности, снижением зависимости от импортных стабилизаторов и каталитических систем, повышением глубины переработки сырья и сокращением образования трудноутилизируемых отходов.

Пространственно-затрудненные фенолы и соответствующие хиноны относятся к числу промышленно значимых соединений. 3,3',5,5'-Тетра-*трет*-бутил-4,4'-дигидроксифенил (ТТББФ) используется как эффективный антиоксидант для каучуков, пластмасс и резин, а также как полупродукт синтеза 4,4'-бифенола – ценного мономера для получения термостойких поликарбонатов, полиэфиров, полисульфонов, поликетонов и других конструкционных материалов. Вместе с тем отечественная технология производства указанных продуктов до настоящего времени не получила необходимого промышленного развития. Известные процессы нередко основаны на применении токсичных или трудно регенерируемых реагентов, сопровождаются недостаточной селективностью, сложным выделением продукта и образованием значительного количества отходов.

Не менее значима вторая составляющая работы – разработка каталитических систем для жидкофазного окисления меркаптанов и регенерации щелочных растворов в процессах демеркаптанзации сжиженных углеводородных газов. Эффективность подобных технологий определяется не только скоростью окисления меркаптидов, но и устойчивостью катализатора, полнотой регенерации щелочи, способностью системы работать в присутствии воды, дисульфидов и сопутствующих компонентов реального сырья. Снижение расхода свежей щелочи и объема серосодержащих стоков имеет существенное экологическое и хозяйственное значение для нефтегазоперерабатывающих предприятий.

Особенностью диссертации является объединение указанных направлений общей идеей управляемых окислительно-восстановительных превращений производных хинона и фенола. Автор рассматривает хинонные структуры не только как целевые стабилизаторы, но и как обратимые акцепторы атомов водорода, предшественники олигомерных функциональных материалов и компоненты металлосодержащих каталитических систем. Такой подход позволил связать фундаментальное изучение химии редокс-превращений с разработкой циклических ресурсосберегающих схем, масштабированием процессов и промышленной апробацией.

Актуальность работы также подтверждается достигнутой степенью ее практической завершенности. Разработаны технологии получения 3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутил-4,4'-дифенохинона (ТТБДФХ), ТТББФ и 4,4'-бифенола, проведена наработка опытных партий продуктов, подготовлена нормативно-техническая документация. Катализатор ОПК-Су/ПЭВП прошел промышленную эксплуатацию в процессе демеркаптанзации СУГ, а приведенный в диссертации экономический эффект от внедрения за 2023-2024 гг. составил

160,9 млн руб. Совокупность перечисленных обстоятельств позволяет оценить избранную тему как своевременную и имеющую несомненное научное, технологическое и народнохозяйственное значение.

Цель, задачи и общая характеристика исследования. Цель работы сформулирована как разработка, исследование и масштабирование гетерогенно-каталитических процессов жидкофазного окисления и окислительного дегидрирования пространственно-затрудненных фенолов с получением функциональных хинонных и фенольных производных в рамках ресурсосберегающих циклических процессов, а также процессов окисления меркаптанов с применением устойчивых олигокатехолатных каталитических систем. Для достижения цели поставлено девять взаимосвязанных задач, охватывающих установление закономерностей действия водно-щелочного катализатора КОФ, конструирование твердых щелочных катализаторов, разработку селективных восстановительных стадий, синтез и исследование олигопирокатехолатов переходных металлов, модификацию полимеров, масштабирование и промышленную апробацию.

Постановка задач логична и соответствует заявленной цели. Несмотря на широкий круг исследованных объектов, работа сохраняет внутреннее единство: во всех ее разделах изучаются процессы переноса электронов и атомов водорода, связь состава и структуры каталитической системы с ее активностью, а также возможность переноса лабораторных закономерностей в технологический масштаб. Полученные результаты последовательно развиваются от выбора реакционной системы и установления кинетических характеристик до расчета материальных балансов, проектирования схем и оценки эксплуатационной эффективности.

Методологическая база работы включает органический и неорганический синтез, газовую и жидкостную хроматографию, ЯМР-, ИК-, ЭПР- и ЭЯДР-спектроскопию, MALDI-TOF масс-спектрометрию, порошковую рентгеновскую дифракцию, электронную микроскопию с элементным анализом, термические методы, кинетические измерения и статистическую обработку данных. Сочетание взаимодополняющих методов в целом адекватно природе исследованных многокомпонентных и гетерогенных систем.

Объем, структура и основное содержание работы. Диссертация изложена на 435 страницах, включает введение, две главы обзора литературы, три главы результатов и их обсуждения, экспериментальную часть, заключение, список сокращений, библиографический список из 460 наименований и три приложения. Работа содержит 75 таблиц и 124 рисунка. Структура в целом соответствует логике исследования: от анализа состояния проблемы и формирования научной гипотезы - к разработке каталитических систем, установлению закономерностей их действия, масштабированию и промышленной проверке.

Во введении обоснована актуальность темы, охарактеризована степень ее разработанности, сформулированы цель и девять задач, представлены научная новизна, теоретическая и практическая значимость, методология исследования и шесть положений, выносимых на защиту. Приведены сведения о личном вкладе автора, достоверности, апробации, публикациях и соответствии работы паспорту специальности.

Первая глава представляет развернутый обзор методов получения 4,4'-бифенола, ТТБДФХ и ТТББФ. Рассмотрены химическое и каталитическое окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола, способы восстановительного получения бифенольных соединений и деалкилирования пространственно-затрудненных бифенолов. Анализ литературы позволил автору выделить ограничения известных подходов – использование токсичных окислителей и восстановителей, недостаточную селективность, сложность отделения гомогенных катализаторов и отсутствие замкнутых ресурсосберегающих схем.

Во второй главе систематизированы сведения о синтезе полихинонов и полигидрохинонов, механизмах их катионной, радикальной, окислительной и электрохимической полимеризации, а также о каталитических, антиоксидантных и энергоаккумулирующих свойствах металлосодержащих хинонных материалов. Обзор формирует теоретическую основу для последующего перехода к олигохинонам и олигопирокатехолатам металлов переменной валентности как к самостоятельному классу функциональных материалов.

Третья глава является центральной для направления синтеза фенольных антиоксидантов. В разделе 3.1 исследован промотированный водно-щелочной катализатор КОФ. Показано, что оптимизированная система обеспечивает практически полную конверсию ДТБФ и высокую селективность образования ТТБДФХ при устранении индукционного периода. Обсуждается многофункциональная роль кислородсодержащих сероорганических компонентов, а воспроизводимость подтверждена последовательными циклами использования.

В разделах 3.2-3.5 предложены и исследованы катализаторы КГЦТi и КГЦСо на основе твердого NaOH, модифицированного оксидами металлов. Автор прослеживает влияние состава, фазового состояния и морфологии поверхности на каталитические показатели. Для окисления ДТБФ на КГЦТi определена эффективная энергия активации 38 ± 4 кДж/моль, для КГЦСо - 49 ± 14 кДж/моль; проведено сопоставление кинетических и термодинамических параметров. Показана возможность целенаправленного выбора модифицирующего оксида для стадий окисления и дегидрирования.

В разделе 3.6 рассмотрено восстановление ТТБДФХ до ТТББФ с применением гидрохинона, пирокатехина и 1,4-бензохинона через образование олигогидрохинона. Достигнуты конверсия ТТБДФХ не менее 99,9 %, выход ТТББФ свыше 99 % и массовая доля основного вещества не ниже 99,5 %. Важным результатом является наблюдаемое отклонение от формальной стехиометрии при наличии воды и железосодержащих компонентов, которое автор связывает с дополнительными восстановительными превращениями.

Четвертая глава посвящена получению олигохинонов и созданию на их основе каталитических и стабилизирующих систем. С использованием MALDI-TOF, ЯМР, ИК, ЭПР и ЭЯДР исследованы продукты олигомеризации гидрохинона, пирокатехина и бензохинона; предложен механизм, включающий депротонирование, нуклеофильное присоединение и внутримолекулярный редокс-перенос. Показано образование устойчивых парамагнитных центров в олигомерных хиноидных структурах.

В разделах 4.3-4.4 синтезированы олигопирокатехолаты натрия и переходных металлов. Порошковая рентгеновская дифракция подтверждает отличие полученных фаз от исходных солей и олигопирокатехола; медьсодержащий образец характеризуется наибольшей кристалличностью. Для него выполнено индексирование дифрактограммы и предложена модель спиральной организации. Сравнительное исследование каталитической активности показало преимущество ОПК-Cu и обосновало его иммобилизацию в матрице ПЭВП.

Разделы 4.6-4.7 содержат результаты кинетического исследования окисления меркаптидов натрия. Установлены частные порядки реакции по меркаптиду, кислороду, гидроксид-ионам и каталитическим центрам, предложен механизм с образованием сероцентрированных интермедиатов. Практически важным является достижение высокой конверсии при многократном использовании катализатора. В разделе 4.8 показано стабилизирующее действие олигохинонов в полифениленсульфиде и полипропилене.

Пятая глава демонстрирует переход от лабораторных результатов к технологической реализации. Описаны пилотные узлы получения ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4'-бифенола, материальные балансы отдельных стадий, рециклы фильтратов и регенерация растворителей. Сводная оценка показывает возможность достижения суммарной конверсии ДТБФ свыше 95 % при высокой селективности завершающей стадии получения 4,4'-бифенола.

Особое внимание заслуживает раздел 5.4, в котором приведены результаты промышленной эксплуатации ОПК-Си/ПЭВП в блоке регенерации щелочи процесса демеркаптанизации СУГ. Представлена принципиальная схема, включающая щелочную экстракцию меркаптанов и последующее окисление меркаптидов кислородом. По данным мониторинга обеспечивалось остаточное содержание меркаптановой серы в очищенном СУГ не более 11 ppm при нормативе 130 ppm и степень регенерации щелочи свыше 90 %. Приведенные результаты подтверждают работоспособность решения в условиях действующего производства.

Шестая глава содержит характеристики реагентов и оборудования, методики синтеза целевых соединений и приготовления катализаторов, описание аналитических процедур и способов обработки кинетических данных. Наличие подробной экспериментальной части повышает воспроизводимость исследования и позволяет проследить связь между лабораторными процедурами и технологическими регламентами.

Научная новизна работы. К наиболее существенным результатам, определяющим научную новизну диссертации, следует отнести следующие положения:

1. Сформулированы и экспериментально обоснованы принципы формирования состава гетерогенного водно-щелочного катализатора КОФ, содержащего кислородсодержащие сероорганические промоторы. Показано, что совокупное действие диметилсульфоксида, диметилсульфона, алкилсульфонов и тиосульфонов обеспечивает интенсификацию межфазного переноса, изменение эффективной основности среды и протекание окисления ДТБФ без характерного для ряда щелочных систем индукционного периода.

2. Реализована концепция структурного конструирования гетерогенных щелочных катализаторов на основе твердого гидроксида натрия, модифицированного оксидами титана и кобальта. Формирование каркасной структуры типа Na-Ti-O и гидрофобного поверхностного слоя позволило повысить устойчивость активной фазы к действию реакционной воды и обеспечить многократное использование катализаторов в процессах окисления и дегидрирования пространственно-затрудненных фенолов.

3. Установлена возможность высокоселективного восстановления ТТБДФХ двухатомными фенолами и олигогидрохинонными структурами с получением ТТББФ. Выявлено влияние воды и железосодержащих компонентов на стехиометрию процесса, предложено объяснение дополнительных восстановительных превращений и показана перспективность стерически затрудненных хинонов как обратимых акцепторов атомов водорода.

4. Для отдельных стадий цепочки ДТБФ → ТТБДФХ → ТТББФ получены кинетические и термодинамические характеристики, установлены порядки реакций и эффективные энергии активации. Количественно описаны материальные взаимосвязи между стадиями циклической схемы и обоснованы режимы, обеспечивающие высокую селективность и возможность возврата непрореагировавшего сырья.

5. Разработан двухстадийный метод получения олигопирокатехолатов Cu, Ni, Co, Fe и Mn через натриевую форму олигопирокатехолата и последующий катионный обмен. Показано образование новых твердых фаз, установлены особенности их

кристалличности, предложена модель пространственной организации медьсодержащего соединения и выявлена связь природы металла с каталитической активностью.

6. Для гетерогенного катализатора ОПК-Сu/ПЭВП установлены кинетические закономерности жидкофазного окисления меркаптидов натрия в щелочной среде, предложена схема каталитического цикла и обоснованы условия, обеспечивающие высокую конверсию. Показано, что олигомерная пирокатехолатная система превосходит по активности исследованные мономерные аналоги и промышленный фталоцианиновый катализатор.

Теоретическая значимость работы состоит в развитии представлений о сопряжении окислительно-восстановительных стадий в системах пространственно-затрудненный фенол - дифенохинон - бифенол, о роли фазового состояния и поверхностной организации твердых щелочных катализаторов, а также о закономерностях формирования олигомерных хинонных и металлосодержащих пирокатехолатных материалов. Существенный интерес представляют данные о влиянии воды на восстановительные превращения и о возможности использования олигохинонов как многофункциональных редокс-активных компонентов.

Практическая значимость подтверждается не отдельными лабораторными примерами, а совокупностью доведенных до пилотного и промышленного уровня решений:

1. Разработаны гетерогенно-каталитические процессы получения ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4'-бифенола; на пилотном оборудовании получены партии продуктов массой 100, 100 и 20 кг соответственно.

2. Предложена циклическая схема с возвратом маточных растворов и рециркуляцией непрореагировавшего ДТБФ, обеспечивающая в установившемся режиме суммарную конверсию исходного фенольного сырья свыше 95 % и уменьшающая расход свежих реагентов и растворителей.

3. Подтверждена эффективность олигохинонсодержащих добавок для повышения термоокислительной стойкости полифениленсульфида и радиационной стойкости полипропилена, что расширяет возможные области применения синтезированных продуктов.

4. Создан гетерогенный катализатор ОПК-Сu/ПЭВП, сохраняющий активность не менее чем в 30 последовательных циклах лабораторных испытаний. Катализатор внедрен в технологию демеркаптанизации СУГ на АО «Новошахтинский завод нефтепродуктов»; акт внедрения датирован 11.11.2025 г.

5. Разработаны технические условия и паспорта безопасности химической продукции на целевые фенольные и хинонные соединения и катализатор; результаты защищены тремя патентами Российской Федерации. Наличие закупленных рядом предприятий лицензионных прав свидетельствует о востребованности созданных решений.

Степень обоснованности и достоверности результатов. Научные положения, выводы и рекомендации в целом обоснованы достаточным объемом экспериментального материала. Идентификация индивидуальных органических продуктов выполнена несколькими независимыми методами, состав реакционных смесей определялся хроматографически, а свойства твердых каталитических систем исследованы с применением рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и элементного анализа. Для парамагнитных хиноидных структур использованы ЭПР- и ЭЯДР-методы, для оценки молекулярно-массового распределения – MALDI-TOF масс-спектрометрия.

Кинетические параметры получены при систематическом варьировании температуры, концентрации субстратов, кислорода и катализатора. Приведена методика расчета доверительных интервалов, параметры регрессий и эффективные энергии

активации. Выводы о технологической применимости дополнительно подтверждены масштабированием от лабораторного реактора объемом 250 мл до пилотного аппарата объемом 25 л, наработкой опытных партий и длительным наблюдением промышленного блока демеркаптанализации.

Основные результаты работы опубликованы и апробированы на всероссийских и международных научных мероприятиях. По теме диссертации имеется 44 научных труда, включая 17 статей, 24 материала конференций и 3 патента Российской Федерации. Семь статей опубликованы в изданиях, индексируемых международными базами Scopus и Web of Science. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертации.

Личный вклад Р.М. Ахмадуллина состоит в формировании общей концепции исследования, постановке задач, разработке методов их решения, научном руководстве экспериментальными работами, создании лабораторных стендов и участии в проектировании и реализации пилотных установок. Представленные материалы позволяют считать вклад соискателя определяющим.

Соответствие диссертации научной специальности. По объектам исследования, цели, характеру решенных задач и полученным результатам диссертация соответствует специальности 2.6.10. Технология органических веществ, в частности направлениям, связанным с разработкой научных основ и совершенствованием технологических процессов получения органических веществ, исследованием закономерностей химических превращений и созданием каталитических процессов, а также разработкой ресурсосберегающих и экологически ориентированных технологий. Сформулированные положения соответствуют пунктам 1, 4 и 5 паспорта указанной специальности.

Замечания и вопросы по диссертационной работе. Наряду с высокой общей оценкой работа вызывает ряд замечаний и вопросов, преимущественно дискуссионного характера:

1. В разделе 4.2.2 (стр. 239-245) вода рассматривается как участник дополнительных восстановительных превращений ТТБДФХ в присутствии железосодержащих компонентов. В заключении эта интерпретация сформулирована более осторожно – как предположение. Желательно четче разграничить экспериментально установленное изменение стехиометрии и предложенный механизм. Каким образом замкнут электронный и водородный баланс процесса и можно ли исключить, что восстановительные эквиваленты поступают преимущественно от олигогидрохинона или железосодержащих примесей?

2. Для окисления меркаптидов натрия на ОПК-Сu/ПЭВП (стр. 271-278) установлены дробный порядок по кислороду, отрицательный порядок по гидроксид-ионам и высокий порядок по концентрации каталитических центров. В концентрированных щелочных растворах одновременно изменяются растворимость кислорода, вязкость, ионная сила, степень ассоциации меркаптидов и межфазное распределение компонентов. Учитывались ли эти физико-химические эффекты при определении частных порядков и каков, по мнению автора, физический смысл третьего порядка по катализатору для гетерогенной системы? Этот вопрос важен для переноса кинетической модели на промышленный режим регенерации щелочи.

3. Каталитические испытания в основном выполнены на изопропилмеркаптите натрия, тогда как реальное углеводородное сырье содержит смесь меркаптанов различного строения и может включать сульфиды, дисульфиды, сероводород, карбонилсульфид, воду и механические примеси. В разделе промышленной апробации (стр. 329-335) показан итоговый показатель по меркаптановой сере, но влияние группового состава

серосодержащих компонентов на скорость регенерации и ресурс катализатора раскрыто ограниченно. Желательно представить результаты раздельного контроля индивидуальных меркаптанов и состава образующейся дисульфидной фазы.

4. Для промышленной схемы демеркаптанизации существенны не только скорость окисления меркаптидов и остаточное содержание серы в СУГ, но и полный материальный баланс серы, воды и щелочи, условия отделения дисульфидного масла, склонность системы к эмульгированию, накопление солей и критерии вывода части циркулирующего раствора. Эти вопросы в главе 5 освещены менее подробно, чем синтез фенольных продуктов. Какими показателями контролировались качество и срок службы регенерируемого щелочного раствора и как организовано обращение с побочными серосодержащими потоками?

5. Сравнение ОПК-Су/ПЭВП с КСМ-Х и расчет себестоимости активных компонентов подтверждают перспективность разработки, однако для более строгой технико-экономической оценки желательно нормировать каталитическую активность на содержание меди или число доступных активных центров и учитывать совокупную стоимость эксплуатации: изготовление полимерной загрузки, потери металла, срок службы, энергозатраты, замену и утилизацию катализатора. Интегральный показатель затрат на удаление единицы массы меркаптановой серы позволил бы более корректно сопоставлять технологические варианты.

Высказанные замечания не затрагивают основных научных положений диссертации, не ставят под сомнение достоверность ключевых результатов и не снижают высокой общей оценки выполненной работы. Они определяют направления дальнейшего развития созданных каталитических и технологических систем.

Заключение. Диссертационная работа Ахмадуллина Рената Маратовича «Стабилизаторы и катализаторы на основе производных хинона: синтез, свойства и применение» является завершенной научно-квалификационной работой, выполненной на высоком научном и технологическом уровне. В ней решена имеющая важное хозяйственное значение научно-техническая проблема создания научных основ, гетерогенных катализаторов и ресурсосберегающих процессов получения функциональных производных хинона и фенола, а также окислительной регенерации щелочи при очистке углеводородного сырья от меркаптанов.

В диссертации изложены новые научно обоснованные технологические решения по формированию и применению водно-щелочных и твердых щелочных катализаторов, селективному синтезу ТТБДФХ, ТТББФ и 4,4'-бифенола, получению олигохинонов и олигопирокатехолов переходных металлов, а также созданию промышленно применимого катализатора ОПК-Су/ПЭВП. Внедрение разработанного катализатора и пилотная реализация процессов вносят существенный вклад в развитие отечественной химической и нефтеперерабатывающей промышленности, ресурсосбережение и импортозамещение.

Достоверность и обоснованность выводов обеспечены значительным объемом экспериментальных данных, использованием современных взаимодополняющих методов исследования, статистической обработкой кинетических результатов, масштабированием и промышленной апробацией. Автореферат и опубликованные работы достаточно полно отражают основное содержание диссертации.

По актуальности, научной новизне, теоретической и практической значимости, степени обоснованности положений и достоверности результатов диссертация «Стабилизаторы и катализаторы на основе производных хинона: синтез, свойства и применение» соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждении ученых

степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук. Автор диссертационной работы, Ахмадуллин Ренат Маратович, заслуживает присуждения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.10. Технология органических веществ.

Официальный оппонент

доктор технических наук, профессор



А.Д. Бадикова

31.08.

2026 г.

Альбина Дарисовна Бадикова, доктор технических наук (05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ), профессор, заведующий кафедрой физической и органической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1, +7(347)2420855, +7917640110, badikova_albina@mail.ru

Подпись д.т.н., проф. Бадиковой Альбины Дарисовны заверяю
Начальник Отдела по работе с персоналом УГНТУ



Ольга Анатольевна Дадаян

31.08.

2026 г.

Вход. № 05-9111
« 07 » 09 2026 г.
подпись 