

ОТЗЫВ НА АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ

Ахмадуллина Рената Маратовича

«СТАБИЛИЗАТОРЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОНА:
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ»,

представленной на соискание ученой степени доктора технических наук
по специальности 2.6.10. Технология органических веществ

Диссертационная работа Ахмадуллина Р.М. представляет собой завершенное научно-квалификационное исследование, выполненное на стыке органической химии, катализа и химической технологии. Автором впервые предложена концепция циклического каскадного преобразования пространственно-затрудненных фенолов, позволяющая гибко перестраивать технологию под получение трех различных продуктов высокой чистоты. Разработанные гетерогенные системы (особенно ОПК-Cu) показали промышленную эффективность, значительно превышающую мировые аналоги (КСМ-X).

Особо хотелось бы отметить важность и эффективность каталитической системы на основе щелочей (твердых гидроксидов), когда автором предложен подход к повышению их стабильности, основанный на формировании гидрофобного слоя на поверхности частиц твердого гидроксида. Это очень удобный способ микрокапсулирования щелочей, которые находят широкое применение в промышленности. Таким образом, открывается новая возможность контролируемого проведения процессов, когда есть необходимость пролонгации действия катализатора и его «включения» в реакцию на последующих этапах процессах. Например, в работах полимерного воздействия на скважинах, где щелочь используется как катализатор отверждения для проведения ремонтных работ, а также поэтапной или по стадийной ролимеризации в зависимости от изменения технологических факторов.

В отличие от большинства работ, где исследуют одну целевую молекулу, автор построил гибкую технологическую платформу. Из одного исходного сырья (ДТБФ) в зависимости от выбранного температурно-каталитического маршрута он получает три практически ценных продукта, которые востребованы как эффективные антиоксиданты, регуляторов окислительно-восстановительных процессов и реагентов для широкого спектра превращений.

Автор создал целое семейство гетерогенных катализаторов, закрывающих потребности совершенно разных процессов – от окисления фенолов в щелочной среде до демеркаптанизации нефтепродуктов. При этом он везде показывает работоспособность в циклах (19 циклов для КГЦТi и 30 циклов для ОПК-Cu), что для реального сектора экономики важнее, чем наногаммовые выходы в модельных реакциях.

Работа пронизана идеей рециклинга: возврат маточников, регенерация растворителей, повторное использование катализаторов и окислителей (регенерация ТТБСХ). Это переводит

работу из разряда «лабораторной химии» в разряд инженерной экологии, где минимизация отходов заложена на уровне схемы (Схема 10).

Данное исследование является завершённым, где рассмотрены все аспекты научной работы, которая нацелена на разработку эффективной технологии.

По содержанию представленного автореферата у меня возникли следующие замечания:

1. На страницах 12 и 14 автореферата отмечается, что «Для катализатора КОФ реакция протекает без индукционного периода». Однако, на рисунке 1 (стр.15) явно видно наличие индукционного периода окисления ДТБФ. Индукционный период в окислительных процессах, протекающие по радикально-цепному механизму, практически всегда имеет место быть. Его выявление зависит от частоты анализа (отбора проб) или способа контроля процессом. Если строго подойти, то по приведенным графическим зависимостям можно лишь заметить значительное ускорение процесса, а не протекание процесса без индукционного периода.
2. Автор разделяет процесс на стадии «окисления» (табл. 4, стр. 19) и «дегидрирования» (табл. 6, стр. 22). Однако, согласно представленным схемам (Схема 1), вся цепочка представляет собой единый процесс окислительного дегидрирования. Из текста не ясно, по какому принципу проведено разделение: по температуре, по наличию внешнего окислителя или по субстрату. Кроме того, в схеме 3 (стр. 20) над стрелками перехода $\text{ДТБФ} \rightarrow \text{ТТББФ}$ и $\text{ТТББФ} \rightarrow \text{ТТБДФХ}$ стоит символ $[\text{O}]$. Это строго указывает на участие внешнего окислителя (кислорода). Однако для высокотемпературной стадии (табл. 6, 160–180 °С) подача кислорода недопустима (взрывоопасность толуола, снижение селективности), и процесс идет за счет межмолекулярного переноса водорода к ТТБДФХ. Автор не дает пояснений, что в данном случае « $[\text{O}]$ » означает формальный стехиометрический признак, а не реальное вещество, что вводит в заблуждение относительно истинного механизма. Кроме того, в описательной части и подрисуночных текстах (рис.1, 3, 5) пишется о подаче в реактор кислорода определенного количества (200 ч⁻¹), а в технологической схеме указан воздух, что затрудняет однозначную трактовку приводимых данных и условия проведения процессов.
3. Автор в одном абзаце приводит данные по окислению ДТБФ при 90–95 °С и тут же указывает, что для стадии деалкилирования достигнута конверсия ~100 % и селективность 99,9 %. Учитывая высокую стабильность *трет*-бутильной группы, ее отрыв возможен только в жестких условиях (сильные кислоты Брёнстеда/Льюиса, температуры порядка 150–250 °С). В тексте автореферата полностью опущены условия проведения этой ключевой стадии: природа катализатора (кислота), температурный режим и время реакции. Создается ошибочное впечатление, что деалкилирование про-

текает при тех же 90–95 °С, что является химически абсурдным и требует обязательного пояснения в тексте работы.

4. В работе детально исследованы как прямое низкотемпературное окисление (для получения хинона-ТТБДФХ), так и высокотемпературное восстановление (для получения бифенила-ТТББФ). Однако из автореферата неясно, какой из маршрутов автор считает приоритетным для промышленного внедрения. Отсутствует четкое экономическое или технологическое обоснование, зачем в рамках одной работы проводить окисление для получения ТТБДФХ, а затем разрабатывать сложную высокотемпературную стадию обратного восстановления этого же ТТБДФХ до ТТББФ (с $E_a = 188$ кДж/моль), если ТТББФ является лишь интермедиатом в прямом окислении. Это требует определенное обоснование.

Представленная работа, несомненно, выполнена на высоком экспериментальном уровне, содержит большой объем практически значимых данных и заслуживает положительной оценки. Отмеченные мной замечания носят дискуссионный характер и касаются в основном корректности текстовой интерпретации схем и полноты описания отдельных стадий, жестких стадий (например, стадии деалкилирования). Эти замечания не носят принципиального характера для общей положительной оценки работы, не снижают фундаментальной значимости полученных экспериментальных данных и безусловной практической ценности работы для нефтехимической и полимерной промышленности России.

Считаю, что данная диссертационная работа соответствует всем требованиям ВАК п.9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к докторским диссертациям, а сам соискатель - Ахмадуллин Ренат Маратович заслуживает присвоения ученой степени доктора технических наук по специальности 2.6.10 – Технология органических веществ.

Эльдар Мусаевич Дахнави

Доктор химических наук по специальности 02.00.13. – Нефтехимия,

Директор инжинирингового центра -

ООО «ГУТЭКСИ»

Э.М. Дахнави

адрес организации: г. Томск, ул. Учебная, д.5

телефон: +7 913 113 52 77; e-mail: dahnavi@mail.ru

Подпись Э.М. Дахнави заверена:

« 2 » 1X 2026 г.



Вход. № 05 - 9130

« 15 » 09 20 26 г.

подпись

Подпись