

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 доктора наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 23 сентября 2026 г. № 24

О присуждении Ахмадуллину Ренату Маратовичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени доктора технических наук.

Диссертация «Стабилизаторы и катализаторы на основе производных хинона: синтез, свойства и применение» по специальности 2.6.10. Технология органических веществ принята к защите 17.06.2026 г. (протокол заседания № 13) диссертационным советом 24.2.312.09, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), 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 Ахмадуллин Ренат Маратович, 23 февраля 1980 года рождения, диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук на тему «Новые гетерогенно-каталитические системы в реакциях синтеза 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенола)» по специальности 02.00.15 – Катализ защитил в 2009 году в диссертационном совете Д 212.080.07, созданном на базе государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет». Работает старшим научным сотрудником научно-исследовательской лаборатории «Синтетические полимерные материалы и композиты» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» и генеральным директором ООО «НТЦ «Ахмадуллины».

Диссертация выполнена в научно-исследовательской лаборатории

«Синтетические полимерные материалы и композиты» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации и на кафедре технологии синтетического каучука федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный консультант – доктор химических наук, профессор, член-корреспондент РАН, профессор кафедры органической и медицинской химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации **Антипин Игорь Сергеевич**.

Официальные оппоненты:

Бадикова Альбина Дарисовна, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», заведующий кафедрой физической и органической химии;

Куропатов Вячеслав Александрович, доктор химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук, ведущий научный сотрудник лаборатории металлокомплексов с редокс-активными лигандами;

Каримов Олег Хасанович, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет», доцент кафедры физической химии имени Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград, в своем положительном отзыве, подписанном Новаковым Иваном Александровичем,

доктором химических наук, академиком РАН, заведующим кафедрой «Аналитическая, физическая химия и физико-химия полимеров» и Шишкиным Евгением Вениаминовичем, доктором химических наук, доцентом, заведующим кафедрой «Технология органического и нефтехимического синтеза», утвержденном Навроцким Александром Валентиновичем, доктором химических наук, профессором, член-корреспондентом РАН, и.о. ректора, указала, что диссертационная работа Ахмадуллина Рената Маратовича на тему «Стабилизаторы и катализаторы на основе производных хинона: синтез, свойства и применение» является завершенной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований предложены новые научно обоснованные технологические решения для гетерогенно-каталитических процессов получения функциональных хинонных и фенольных производных, а также процессов очистки углеводородного сырья, которые имеют важное значение для развития отечественных технологий органических веществ, катализа, нефтехимии и химии функциональных материалов. По уровню научной новизны, теоретической и практической значимости, объему проведенных исследований, степени обоснованности выводов и значимости полученных результатов для науки и промышленности диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 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.

Соискатель имеет 44 опубликованные работы, все по теме диссертации, в том числе 17 статей общим объемом 8,5 печ. л. (личный вклад соискателя 80%), из них 10 статей в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для размещения основных результатов диссертаций, 7 статей в рецензируемых изданиях, индексируемых в международных базах научного цитирования Web of Science и Scopus; 3 патента Российской Федерации и 24 тезиса докладов в сборниках материалов международных и всероссийских научных конференций.

В работах соискателя приведены результаты исследований закономерностей синтеза и превращений производных хинона, а также их применения в качестве стабилизаторов и катализаторов; установлено влияние

состава реакционной среды, природы щелочного компонента и модифицирующих добавок на скорость и селективность окислительных превращений 2,6-ди-трет-бутилфенола; исследованы особенности каталитического действия гетерогенных щелочных систем, модифицированных оксидами переходных металлов; изучены кинетические закономерности окисления меркаптидов кислородом в присутствии олигопирокатехолата меди; разработаны каталитические системы для окислительной демеркаптанизации углеводородного сырья; установлены закономерности взаимопревращений хиноидных соединений и их восстановления; предложены технологические решения по масштабированию процессов получения хиноидных соединений, 4,4'-бифенола и каталитических систем с подтверждением их эффективности в укрупнённых и промышленных условиях.

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. Мадаминов, Н.В. Разработка и промышленное внедрение катализатора ОПК-Сu/ПЭВД для жидкофазного окисления меркаптидов в процессе демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов / Н.В. Мадаминов, А.М. Багавеев, Я.А. Жукова, Р.Н. Гизятуллов, Дж. Кунда, А.В. Клинов, **Р.М. Ахмадуллин**, Х.Э. Харлампики // Катализ в промышленности. – 2026. – Т. 26, №3. – С. 86-94. – DOI 10.18412/1816-0387-2026-3-86-94 (**K1**).

2. Качаева, Э.А. Определение влияния воды на синтез олигохинонов в реакции дегидрирования 1,4-бензохинона и гидрохинона 3,3',5,5'-тетра-третбутил-4,4'-дифенохиноном / Э.А. Качаева, А.М. Багавеев, **Р.М. Ахмадуллин**, Л.Ш. Хамидуллина, И.Н. Литвинова, С.И. Вольфсон, М.Р. Хузиахметов, Ю.М. Казаков, О.В. Стоянов // Вестник технологического университета. – 2025. – Т. 28, № 8. – С. 5–9. – DOI: 10.55421/3034-4689_2025_28_8_5 (**K2**).

3. **Akhmadullin, R.M.** Synthesis, structural study, and application of novel copper (II) oligocatecholate / R.M. Akhmadullin, H.Y. Hoang, A.T. Gubaidullin, T.F. Nigmatullin, S.R. Kurbankulov, A.G. Akhmadullina, V.T. Le, Y. Vasseghian, M.U.

Dao // Materials Letters. – 2022. – Vol. 314. – P. 131847. – DOI: 10.1016/j.matlet.2022.131847 (Q2).

4. **Akhmadullin, R.M.** Bivalent copper oligopyrocatecholate as a novel heterogeneous catalyst for the oxidative degradation of mercaptan in caustic solution: Synthesis, characterization, and kinetic study / R.M. Akhmadullin, A.T. Gubaidullin, Kh.E. Kharlampidi, S.R. Kurbankulov, T.F. Nigmatullin, M.U. Dao, R.F. Khamidullin, A.G. Akhmadullina, Y. Vasseghian, H.Y. Hoang // Environmental Research. – 2021. DOI: 10.1016/j.envres.2021.112171 (Q1).

5. **Akhmadullin, R.M.** Solid catalyst based on sodium hydroxide coated a hydrophobic layer for the synthesis of 4,4'-bis(2,6-di-tert-butylphenol) / R.M. Akhmadullin, H.Y. Hoang, N.A. Mukmeneva, V.T. Le, A.G. Akhmadullina, C.H. Ly, D.T. Phan, A.K. Tran, Y. Vasseghian, M.U. Dao // International Journal of Hydrogen Energy. – 2021. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.155 (Q1).

6. Lisanevich, M.S. The effect of polyquinone and phenol-phosphite stabilizer on the resistance of polypropylene to ionizing radiation / M.S. Lisanevich, E.P. Rakhmatullina, Yu.N. Khakimullin, R.Yu. Galimzyanova, **R.M. Akhmadullin**, Y.V. Perukhin // Key Engineering Materials. – 2019. – Vol. 816. – P. 328–332. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.816.328 (Q4).

7. Bui Dinh Nhi. Synthesis of antioxidant for natural rubber using new heterogeneous catalytic system / Bui Dinh Nhi, Minh Thi Thao, Vu Dinh Ngo, Vu Duc Cuong, **R.M. Akhmadullin**, Tatjana Juzsakova, Le Phuoc Cuong // Chemical Papers. – 2019. DOI: 10.1007/s11696-019-00851-5 (Q2).

8. Хоанг, Х.И. Синтез 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-стильбенхинона и его каталитические свойства в процессе жидкофазного окисления неорганических сульфидов / Х.И. Хоанг, **Р.М. Ахмадуллин**, Ф.Ю. Ахмадуллина, Р.К. Закиров, А.Г. Ахмадуллина, А.С. Газизов // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 54. – № 7. – С. 1006–1010. (Q3).

9. Нигматуллин, Т.Ф. Синтез олигомеров окислительным дегидрированием двухатомных фенолов и хинонов 3,3',5,5'-тетра-трет-бутилтранс-стильбенхиноном / Т.Ф. Нигматуллин, **Р.М. Ахмадуллин**, А.С. Газизов, А.Г. Ахмадуллина, Н.А. Мукменева, Х.И. Хоанг // Журнал органической химии. – 2018. – Т. 54, № 9. – С. 1307–1312. (Q3).

10. **Akhmadullin, R.M.** Polyquinone synthesis by dehydrogenation agent 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-diphenquinone / R.M. Akhmadullin, D.R. Gatiyatullin,

A.G. Akhmadullina, L.V. Verizhnikov, N.A. Mukmeneva, A.R. Gazizov, L.R. Tagirov, V.V. Klochkov, B.V. Yavkin, S.B. Orlinskii, T.F. Nigmatullin // Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. – 2016. – Vol. 7, Issue 2. – P. 577– 585. (Q3)

На диссертацию и автореферат поступили отзывы от следующих специалистов: доктора технических наук **Андреевой Т.И.**, первого заместителя генерального директора АО «Институт пластмасс имени Г.С. Петрова» (г.Москва); доктора химических наук, профессора **Алентьева А.Ю.**, ведущего научного сотрудника лаборатории мембранного материаловедения Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук (г.Москва); доктора химических наук, доцента, член-корреспондента РАН **Бермешева М.В.**, заместителя директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова Российской академии наук (г.Москва); доктора химических наук **Дахнави Э.М.**, директора инжинирингового центра ООО «ГУТЭКСИ» (г.Томск); доктора технических наук **Князева А.С.**, ведущего научного сотрудника лаборатории полимеров и композиционных материалов, доцента кафедры аналитической химии Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (г.Томск); доктора технических наук **Пай З.П.**, главного научного сотрудника отдела тонкого органического синтеза Федерального государственного бюджетного учреждения науки «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН» (г. Новосибирск); доктора химических наук, профессора, член-корреспондента РАН **Хашировой С.Ю.**, проректора по научно-исследовательской работе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова» (г. Нальчик); **Цветова Е.М.**, главного технолога, начальника управления Акционерного общества «Газпромнефть-Московский нефтеперерабатывающий завод» (г. Москва); доктора химических наук **Яруллина Р.С.**, генерального директора Акционерного общества «Татнефтехиминвест-холдинг» (г. Казань).

Все отзывы положительные. В них отмечается актуальность цели, новизна полученных результатов, их практическая значимость. В качестве основных вопросов, замечаний и пожеланий по содержанию автореферата отмечено следующее:

Андреева Т.И.:

1. В последующих исследования можно отметить целесообразность более подробного количественного сопоставления разработанных олигохинонных стабилизаторов с серийными промышленными антиоксидантами включая их влияние на реологические характеристики, цветность, миграционную устойчивость и долговременные свойства полимерных материалов.

Алентьев А.Ю.:

1. При обсуждении стабилизации полифениленсульфида и полипропилена основное внимание уделено изменению показателя текучести расплава и устойчивости к облучению. Для более полного раскрытия связи «строение добавки – структура матрицы - свойство» было бы полезно отчетливее разделить собственно антиоксидантный эффект и возможное влияние олигохинона на фазовую организацию, подвижность макромолекул либо процессы сшивания и деструкции.

2. Упомянутые в автореферате данные ДСК желательно было бы сопоставить с результатами длительного термоокислительного старения или с изменением молекулярно-массовых характеристик полимера.

Бермешев М.В.:

1. Указано, что катализатор КОФ сохраняет активность не менее чем в 16 последовательных циклах. Какие изменения состава и фазового состояния могут быть ключевыми причинами последующей дезактивации и возможно ли восстановление активности катализатора? 2. Для гетерогенных катализаторов на основе олигопирокатехолатов переходных металлов принципиально важен вопрос о природе истинных активных центров. Проводились ли эксперименты по исключению вклада вымываемых металлосодержащих частиц или растворимых комплексов, например, анализ фильтрата, «горячее фильтрование» (либо определение содержания металла в реакционной среде)?

Дахнави Э.М.:

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 ДТБФ $\rightarrow$ ТТББФ и ТТББФ $\rightarrow$ ТТБДФХ стоит символ [O]. Это строго указывает на участие внешнего окислителя (кислорода). Однако для высокотемпературной стадии (табл. 6, 160–180 °C) 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 «[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 °C 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 °C). В тексте автореферата полностью опущены условия проведения этой ключевой стадии: природа катализатора (кислота), температурный режим и время реакции. Создается ошибочное впечатление, что деалкилирование протекает при тех же 90–95 °C, 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.

Князев А.С.:

1. Стр. 6. Каков механизм действия диметилсульфона, диметилсульфоксида, алкилсульфонов и тиосульфонов в интенсификации межфазного массообмена и стабилизации активных кислородных форм? Одинаково ли действуют эти добавки с учетом разной структуры соединений и обязательно ли наличие всех типов соединений в растворе для достижения требуемого эффекта? За счет чего увеличивается межфазный массообмен, ведь эти вещества не являются в чистом виде ПАВ.

2. Стр. 6. Что автор понимает под каркасной структурой Na-Ti-O на поверхности частиц гидроксида натрия. Каково строение этого слоя и его реальный химический состав?

3. Стр. 14. Автор пишет, что реакции окисления ДТБФ проведены в двухфазной системе в кинетических условиях (т.е. влияние массообменных процессов отсутствует, их скорость должна быть как минимум в 10 раз выше скорости реакции), вместе с тем при описании роли сераорганических промоторов в интенсификации процессов окисления по сравнению с модельным щелочным раствором автор указывает, что сероорганические промоторы интенсифицируют межфазный массообмен, тем самым приводя к увеличению скорости реакции, что противоречит утверждению о кинетической области реакции. Аналогично при описании влияния концентрации катализатора автор указывает, что при введении 1,5-3,5 % мас. катализатора скорость реакции максимальна за счет увеличения площади межфазного контакта. Если реакция протекает в кинетической области площадь межфазного контакта (влияет на скорость массообмена) не должна влиять на скорость реакции.

4. Стр. 14. Можно ли называть сероорганические соединения гомогенной

активирующей добавкой или все-таки стоит говорить об эффекте сорастворителя, если содержание сероорганических соединений сопоставимо с содержанием воды? Вероятно, изменяется растворимость органических реагентов в водной фазе за счет изменения полярности среды, что приводит к росту скорости реакции.

5. Стр. 17-18. Непонятно каким образом были введены упрочняющие покрытия из TiO_2 , а также другие модификаторы на основе оксидов металлов на поверхность катализатора КГЩ или же это механические добавки порошков оксидов в реакционную систему?

6. Стр. 19, табл. 4. Чем обусловлено столь низкое значение предэкспоненциального множителя? Как правило порядок величины находится в диапазоне $\sim 10^{11}$ - 10^{14} . При этом погрешность определения величины сопоставима с самой величиной, указывает на низкую точность экспериментальных данных.

7. Аналогично высокая погрешность для энтропии активации и энтальпии активации видна в табл. 5 (стр. 20), что не позволяет сделать достоверные выводы о «жесткости» образующихся активированных комплексов.

8. Стр. 29. Оксокомплексы меди (II) имеют К.Ч. = 4 и плоскоквадратную структуру. Как приведенная структура олигопирокатехолатного комплекса согласуется с этим фактом? В сильнощелочной среде для наибольшей стабилизации (предотвращения выпадения осадка гидроксида меди) должен существовать комплекс, координированный двумя катехолатными лигандами.

9. Стр. 32. Как доказан приведенный механизм окисления меркаптидов с вовлечением трехвалентной меди в процесс? Наиболее вероятен механизм с вовлечением семихиноновой формы, когда электрон от меркаптида через медь «перетекает» на лиганд.

10. Каким методом определялась «площадь активных центров меди» в олигопирокатехолатном катализаторе?

Хаширова С.Ю.:

1. При оценке термостабилизирующего действия олигогидрохинона в полифениленсульфиде основное внимание уделено индукционному периоду окисления, термогравиметрическим характеристикам и показателю текучести расплава. Желательно было бы привести сопоставление с серийными стабилизаторами при одинаковой концентрации, а также данные о сохранении

прочностных и деформационных характеристик после длительного термоокислительного старения.

2. Вывод об антирадиационном действии олигохинона в полипропилене сделан преимущественно на основании изменения показателя текучести расплава после γ - и электронного облучения. Представляют интерес сведения об изменении молекулярно-массового распределения, степени кристалличности, ударной вязкости и относительного удлинения композиций после облучения и последующего хранения, поскольку именно эти показатели определяют эксплуатационную пригодность изделий.

3. Для практического использования олигохинонных добавок важно нормировать их молекулярно-массовые характеристики, содержание хиноидных и гидрохинонных фрагментов, цветность, остаточные примеси и однородность распределения в полимерной матрице.

Цветов Е.М.:

1. С учётом перспектив промышленного внедрения катализатора ОПК-Сu/ПЭВП было бы целесообразно дополнительно расширить раздел, посвящённый влиянию состава очищаемого СУГ, содержания сопутствующих примесей и режимных параметров на стабильность работы катализатора в длительном промышленном цикле.

2. Практический интерес представляло бы более подробное описание критериев контроля состояния катализатора в процессе эксплуатации, включая показатели возможной дезактивации, регламент оценки остаточной активности и рекомендации по срокам замены каталитической загрузки.

3. В дальнейшем представляется целесообразным расширить технико-экономическое сравнение с применяемыми промышленными разработанными катализатора сравнение фталоцианиновыми системами применительно к различным типам углеводородного сырья и схемам регенерации щелочи.

Яруллин Р.С.:

1. В дальнейшем было бы целесообразно расширить сравнение разработанных технологий с зарубежными промышленными аналогами, а также более подробно рассмотреть возможные варианты организации промышленного производства с учётом доступности сырья, логистики и потребностей российских предприятий.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации

обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме работы, а также профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет» известна своими достижениями в области совершенствования действующих и создания новых химико-технологических процессов производства органических веществ. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации (Новаков И.А., Шишкин Е.В., Попов Ю.В., Зотов Ю.Л. и др.) в ведущих научных изданиях (Тонкие химические технологии, Химическая промышленность сегодня, Известия высших учебных заведений, серия Химия и химическая технология и др.).

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:

Разработаны и апробированы в процессах окисления 2,6-ди-трет-бутилфенола новые типы гетерогенных щелочных катализаторов:

- Гетерогенный щелочной катализатор окисления фенолов (КОФ), содержащий продукты окисления сероорганических соединений (ДМСО, ДМСО₂, алкилсульфоны), обеспечивающий окисление 2,6-ди-трет-бутилфенола (ДТБФ) молекулярным кислородом без индукционного периода с селективностью по ТТБДФХ до 96 % и сохраняющий активность не менее чем в 16 циклах повторного использования.

- Катализаторы на основе твёрдого гидроксида натрия, модифицированного оксидами титана и кобальта (КГЩТi и КГЩСо), характеризующиеся повышенной стабильностью (КГЩТi сохраняет активность в течение 19 циклов) и наличием гидрофобизированного поверхностного слоя, предотвращающего дезактивацию катализатора реакционной водой.

Установлены закономерности восстановления пространственно-затруднённых хинонов. Показано, что гидрохинон, пирокатехин и 1,4-бензохинон в водно-углеводородной среде селективно восстанавливают 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинон (ТТБДФХ) до 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дигидроксифенила (ТТББФ) с выходом более 99 %. Впервые установлено

влияние воды и железосодержащих компонентов на наблюдаемую стехиометрию процесса: одна молекула 1,4-бензохинона через стадию образования олигогидрохинона обеспечивает восстановление до трёх молекул ТТБДФХ, а одна молекула гидрохинона – до четырёх. Полученные результаты расширяют представления о механизмах сопряжённых окислительно-восстановительных превращений и роли воды в процессах восстановления ТТБДФХ.

Разработан новый класс гетерогенных катализаторов – олигопирокатехолатов переходных металлов (Cu, Ni, Co, Fe, Mn). Показана зависимость их каталитической активности от природы металла и длины олигомерной цепи. Установлено, что олигомерные формы (ОПК-Cu) превосходят мономерные аналоги по активности в реакции окисления меркаптидов благодаря удлинению сопряжённой π -системы, облегчающей перенос электрона.

Определены кинетические модели и активационные параметры ключевых стадий: окисление ДТБФ до ТТБДФХ на КГЩТi характеризуется значением кажущейся энергии активации 38 ± 4 кДж/моль, дегидрирование ТТББФ до ТТБДФХ значением 188 ± 26 кДж/моль. Полученные кинетические зависимости позволили научно обосновать оптимальные условия проведения процессов (температура 85–90 °С для окисления и 170 °С для дегидрирования) и их масштабирования.

Предложен механизм окисления меркаптидов на катализаторе - олигопирокатехолат меди, нанесенный на полиэтилен высокой плотности (ОПК-Cu/ПЭВП), включающий стадии адсорбции меркаптид-иона, координации кислорода, окисления Cu(II) до Cu(III), отщепления тиильного радикала и его димеризации. Установленное кинетическое уравнение $v = k \cdot [RS^-]^1 \cdot [OH^-]^{-0,67} \cdot [O_2]^{0,5} \cdot [ОПК-Cu]^3$ отражает характер влияния концентраций реагентов и катализатора на скорость реакции.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

Развиты научные представления о механизмах гетерогенного катализа в жидкофазных системах при окислении и дегидрировании пространственно-затруднённых фенолов и хинонов. Установлена роль гидрофобного слоя, оксидных модификаторов и сероорганических промоторов в формировании активных центров и стабилизации катализаторов.

Уточнены механизмы дегидрирования двухатомных фенолов хинонами. Экспериментально установлено влияние воды и железосодержащих компонентов реакционной среды на стехиометрию и глубину восстановления ТТБДФХ, что расширяет представления об окислительно-восстановительных превращениях в гетерогенных системах.

Установлены количественные взаимосвязи между структурой олигопирокатехолатов металлов и их каталитической активностью, что создаёт теоретическую основу для целенаправленного конструирования катализаторов нового поколения с заданными свойствами.

Сформированы научные принципы создания циклических технологических процессов окисления ДТБФ с рециклом реагентов и возвратом маточных растворов, обеспечивающих высокую степень использования сырья (суммарная конверсия ДТБФ >95 %) и минимизацию отходов.

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

Разработана и масштабирована технология получения 4,4'-бифенола полимеризационной чистоты, являющегося мономером для получения суперконструкционных полимеров, по схеме ДТБФ → ТТБДФХ → ТТББФ → 4,4'-бифенол. Получены опытные партии ТТБДФХ (100 кг), ТТББФ (100 кг) и 4,4'-бифенола (20 кг). Разработаны технические условия и паспорта безопасности для всех трёх продуктов.

Создан и внедрён в промышленность гетерогенный катализатор ОПК-Си(20%)/ПЭВП для процесса регенерации щёлочи при демеркаптанизации сжиженных углеводородных газов на АО «Новошахтинский завод нефтепродуктов» (акт внедрения от 11.11.2025 г.). Катализатор превосходит промышленный фталоцианиновый катализатор КСМ-Х по активности в 1,3–1,5 раза, а его себестоимость примерно в 2 раза ниже. Экономический эффект от внедрения за 2023–2024 гг. составил 160,9 млн рублей. Предприятия ПАО «Орскнефтеоргсинтез», АО «Газпромнефть-Московский НПЗ» и ООО «Первый Завод» закупили лицензионные права на использование катализатора.

Предложены эффективные стабилизаторы на основе олигохинонов для полимерных материалов: олигогидрохинон повышает термоокислительную стойкость полифениленсульфида (коэффициент термостабильности достигает 1,0), а композиция олигохинона с Anox BB021 уменьшает радиационную

деструкцию полипропилена на 75 % при электронном облучении.

Получены 3 патента Российской Федерации, защищающие основные технологические решения.

Оценка достоверности результатов исследования показала, что работа выполнена на высоком теоретическом и экспериментальном уровне, результаты основаны на большом объеме экспериментальных данных, полученных с использованием современного оборудования и аналитических методов исследования.

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

Идея работы базируется на современных научных представлениях о механизмах окислительно-восстановительных превращений производных фенола и хинона, закономерностях гетерогенного катализа в жидкофазных системах и принципах направленного регулирования активности и селективности каталитических процессов за счёт изменения природы и структуры активных центров.

Использованы современные и взаимодополняющие физико-химические методы исследования и анализа, включая ЯМР- и ИК-спектроскопию, хроматографические методы анализа, спектрофотометрические и химико-аналитические методы, а также методы исследования кинетики и каталитической активности разработанных систем.

Выводы обоснованы и достоверны; полученные результаты воспроизводимы и согласуются между собой. Достоверность установленных закономерностей подтверждается применением взаимодополняющих физико-химических методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных, результатами масштабирования разработанных процессов, а также их опытно-промышленной и промышленной апробацией.

Личный вклад соискателя заключается в формулировании цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, разработке подходов к проведению экспериментальных работ и методов исследования, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке научных выводов, подготовке результатов исследований к публикациям и обсуждению результатов исследований на международных и всероссийских конференциях.

По своему содержанию диссертация соответствует паспорту научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ (технические науки), а именно п. 1. Разработка технологий производств всей номенклатуры органических веществ и продуктовых фракций из различных, в том числе возобновляемых природных сырьевых источников; п. 4. Разработка технологий получения мономеров и иных органических полупродуктов для получения полимерных продуктов; п. 5. 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. Разработка сопряженных химических технологий получения органических веществ.

Рекомендации об использовании результатов диссертационного исследования. Результаты диссертационной работы Ахмадуллина Р.М. могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских и проектных организациях, работающих в области технологии органических веществ, катализа, нефтехимии и химии функциональных материалов; на предприятиях органического и нефтехимического синтеза при разработке и внедрении процессов получения 4,4'-бифенола, фенольных антиоксидантов и хинонных полупродуктов; на предприятиях нефтепереработки и газопереработки в процессах демеркаптанизации углеводородного сырья и регенерации щелочи, в частности Московский нефтеперерабатывающий завод (АО «Газпромнефть-МНПЗ»), Орский нефтеперерабатывающий завод (ПАО «Орскнефтеоргсинтез»), Афипский нефтеперерабатывающий завод (ООО «Афипский НПЗ»), Нижегородский нефтеперерабатывающий завод (ООО «ЛУКОЙЛ-Нижегороднефтеоргсинтез»), Славянский нефтеперерабатывающий завод (ООО «Славянск ЭКО»); в образовательном процессе при подготовке специалистов по химической технологии, катализу, технологии органических веществ и химии высокомолекулярных соединений.

В ходе защиты диссертации существенных критических замечаний высказано не было. Соискатель полно и аргументировано ответил на прозвучавшие в ходе заседания вопросы членов диссертационного совета, на замечания оппонентов, ведущей организации, а также на вопросы и замечания по автореферату диссертации. С рядом высказанных замечаний соискатель согласился.

На заседании 23 сентября 2026 года диссертационный совет сделал вывод, что диссертация Ахмадуллина Рената Маратовича является завершенной научно-квалификационной работой, соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года (в действующей редакции), и принял решение присудить Ахмадуллину Ренату Маратовичу ученую степень доктора технических наук по научной специальности 2.6.10. Технология органических веществ за разработку новых научно обоснованных технологических решений в области создания высокоэффективных гетерогенно-каталитических систем для процессов направленного жидкофазного окисления и очистки органических продуктов, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие отечественных технологий органических веществ, катализа, нефтехимии и химии функциональных материалов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 19 человек, из них 6 членов диссертационного совета по специальности рассматриваемой диссертации, участвовавших в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 19, «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 Кати́фьяновна

23 сентября 2026 г.