

Заключение диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования «Казанский национальный
исследовательский технологический университет»

Министерства науки и высшего образования Российской Федерации
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук

аттестационное дело № _____

решение диссертационного совета от 27.12.2023 г. №15

О присуждении Новикову Николаю Александровичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Кинетические закономерности окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы» по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 25.10.2023 г., протокол заседания №13, диссертационным советом 24.2.312.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68, приказ о создании диссертационного совета от 12.03.2010 г. №426-154 (приказом Минобрнауки России от 15.02.2013 г. №75/нк совет признан соответствующим действующему «Положению о совете....»; приказом Минобрнауки России №561/нк от 3.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.03 установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Новиков Николай Александрович, 05 ноября 1995 года рождения, в 2021 г. окончил ФГБОУ ВО «КНИТУ» по направлению подготовки 18.04.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» (квалификация – магистр). С 2021 г.

и по настоящее время является аспирантом очной формы обучения в ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Диссертация выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – доктор химических наук, профессор Улитин Николай Викторович, заведующий кафедрой общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Официальные оппоненты:

Егорова Светлана Робертовна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», ведущий научный сотрудник НИЛ Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом / сектор аккумулирования водорода в жидком носителе Химического института им. А.М. Бутлерова,

Хайруллина Вероника Радиевна, доктор химических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский университет науки и технологий», профессор кафедры физической химии и химической экологии, –

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (г. Москва) в своем положительном отзыве, подписанном заместителем директора, кандидатом химических наук Дементьевым Константином Игоревичем, указала, что

диссертация по своей актуальности, научной новизне, достоверности результатов, теоретической и практической значимости, личному вкладу автора и уровню публикаций является завершенной, самостоятельно выполненной квалификационной научной работой, в которой решена задача установления возможного механизма окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы, объяснения их каталитических способностей и оценки перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола. Результаты диссертации, представляющие собой результаты решения этой задачи, значимы для развития областей химической науки, представленных п. 1. в части «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений.» и п. 2. в части «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений.» паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ. Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции). Автор диссертации, Новиков Николай Александрович, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Соискатель имеет 15 опубликованных научных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 9 работ общим объемом 67 машинописных страниц (авторский вклад 85%), в том числе 4 статьи опубликованы в научных изданиях, включенных в перечень рецензируемых научных журналов и изданий для опубликования основных научных результатов диссертационных работ, и 5 работ в материалах конференций. Авторский вклад соискателя в работах по теме диссертации заключается в кинетическом моделировании каталитического окисления кумола, решении и анализе результатов обратных и прямых задач химической кинетики.

Основные публикации по теме диссертации:

1. Ulitin, N.V. The cumene oxidation and cumene hydroperoxide decomposition in the presence of Zn, Cd or Hg 2-ethylhexanoate: kinetic model and analysis of its sensitivity / N.V. Ulitin, Kh.E. Kharlampidi, K.A. Tereshchenko, N.A. Novikov, D.A. Shiyan, T.Sh. Nurmurodov, N.M. Nurullina, N.N. Ziyatdinov, N.P. Miroshkin // *Molecular Catalysis*. – 2021. – V. 515. – Article 111886. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.111886>

2. Ulitin, N.V. Prospects for the use of Zn, Cd and Hg 2-ethylhexanoates as catalysts for cumene oxidation / N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.A. Novikov, T.Sh. Nurmurodov, D.A. Shiyan, N.M. Nurullina, Kh.E. Kharlampidi, S.N. Tuntseva, O.V. Stoyanov // *Applied Catalysis A, General*. – 2022. – V. 636. – Article 118584. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118584>

3. Ulitin, N.V. Catalytic properties of metals of the 2nd and 12th groups in cumene oxidation / N.V. Ulitin, K.A. Tereshchenko, N.A. Novikov, D.A. Shiyan, Y.L. Lyulinskaya, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, V.I. Anisimova, T.Sh. Nurmurodov, Kh.E. Kharlampidi // *Applied Catalysis A, General*. – 2023. – V. 653. – Article 119044. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119044>

4. Ulitin, N.V. The effect of metals of the 2nd and 12th groups on the productivity and selectivity of cumene oxidation – the first stage of the technological chain for the production of polymer composites / N.V. Ulitin, D.A. Shiyan, Y.L. Lyulinskaya, N.A. Novikov, K.A. Tereshchenko, N.M. Nurullina, M.N. Denisova, Kh.E. Kharlampidi, Y.O. Mezhev // *Journal of Composites Science*. – 2023. – V. 7. – Article 70. <https://doi.org/10.3390/jcs7020070>

В диссертационной работе отсутствует заимствованный материал без ссылки на автора и(или) источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных в соавторстве, без ссылок на соавторов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

На диссертацию и автореферат поступили положительные отзывы:

1. Д-ра хим. наук Усачевой Т.Р., доцента, зав. кафедрой общей химической технологии ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» и канд-та хим. наук Исаевой В.А., доцента, доцента той же кафедры. Имеются замечания: 1. В работе следовало бы говорить валентность исследуемых металлов (например, в виде формулы солей « $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$ » или в виде « $\text{Zn}(\text{II})$ »). Хотя общеизвестно, что изучаемые металлы демонстрируют устойчивую степень окисления $2+$, тем не менее, имеются сведения о соединениях этих металлов в нетипичном валентном состоянии – одновалентной ртути, одновалентного цинка (например, в работах: Соболев В.В., Соболев В.Вал., Анисимов Д.В. // Физика и техника полупроводников. 2016. Т. 50. Вып. 1. С. 30; Порохня С.Н., Поленников В.В., Москаленко А.И., Боев В.И. // Вопросы естествознания. Липецк: ЛГПУ. 2003. Вып. 11. С. 204; Fedushkin I.L., Eremenko O.V., Skatova A.A, O.V., Piskunov A.V., Fukin G.K., Ketkov S.Yu., Irran E., Schumann H.// Organometallics. 2009. V.28. P. 3863. и др.). 2. В материале автореферата не приведено обоснование выбора лиганда (2-этилгексаноата). 3. В последнее время увеличилось число исследований, направленных на поиск альтернативы соединениям техногенных металлов, используемых в технологических процессах, например, разработка безртутных катализаторов (Catalysts. 2020, V. 10 (10). P. 1218. <https://doi.org/10.3390/catal10101218>; Energy and Environment Focus. 2014. V. 3. P. 37. <https://doi.org/10.1166/eef.2014.1091>). Соответственно мотивация изучения кадмиевых, ртутных катализаторов должна быть аргументирована не только поиском высокоэффективных технологических решений, но и вопросами экологической безопасности. 4. Замечены опечатки («двойные» номера реакций на стр. 4, 6).

2. Д-ра хим. наук Сабирова Д.Ш., директора Института нефтехимии и катализа Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, главного научного сотрудника лаборатории математической химии в том же учреждении. Имеются замечания: 1. При кинетическом моделировании процесса и решении обратной задачи определялось более 40

констант скоростей. При этом в автореферате нет информации об экспериментальных данных. Кроме того, для решения обратной задачи был применен метод прямого поиска, то есть метод локальной оптимизации. В связи с этим возникает вопрос об однозначности найденных параметров, который рассмотрен не был. 2. В автореферате не указан использованный численный метод для решения жесткой системы нелинейных дифференциальных уравнений кинетической модели каталитического окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы. 3. В автореферате не указано, какие методы локального или глобального анализа чувствительности параметров применялись в диссертационной работе. 4. Не всегда можно исключить отдельные стадии из кинетической модели процесса только на основе анализа чувствительности связанных с ними параметров. Некоторые из них могут быть важны в аспекте химизма процесса. Были ли проанализированы исключаемые стадии с химической точки зрения?

3. Д-ра хим. наук Хурсана С.Л., профессора, зам. директора Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, зав. лабораторией химической физики в том же учреждении. Имеются замечания: 1. Химизм (стадии k_6 , k_8 , k_{13} , k_{15} , k_{17} , k_{19} , k_{24} , k_{28} , k_{33} , k_{34} , k_{37} , k_{38} , k_{44}), а также вероятность реализации (k_{17} , k_{28} , k_{33}) ряда стадий кинетической схемы (стр. 4-6 автореферата) вызывают вопросы и, как минимум, нуждаются в комментариях. 2. Как нетрудно рассчитать из таблицы 2 (стр. 9-10 автореферата), отношение констант, k_8/k_{38} больше 10^5 (393 К, Cd), т.е. аддукт катализатора с гидропероксидом распадается исключительно радикально (о механизме радикального распада см. замечание 1). Это соответствует выводу 2 в диссертации, но зачем включать в схему стадии, кинетическая значимость которых околонулевая даже при повышенных температурах?

4. Д-ра техн. наук Галимова Э.Р., профессора, зав. кафедрой материаловедения, сварки и производственной безопасности ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Тупо-

лева – КАИ». Имеются замечания: 1. На рисунках 3,а - 3,г автореферата не приведена начальная концентрация гидропероксида кумола, хотя на рисунках 3,д и 3,е она показана. 2. В тексте автореферата имеются замечания редакционного характера.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, широкой известностью своими достижениями в области кинетики и катализа, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации, компетенцией в вопросах, имеющих отношение к теме диссертации, и способностью определить научную и практическую ценность диссертации. Официальные оппоненты и ведущая организация не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Ведущая организация широко известна своими достижениями в области кинетики и катализа сложных химических реакций. Исследования в данной области отражены в публикациях ученых ведущей организации (Максимов А.Л., Дементьев К.И., Хаджиев В.И. и др.) в международных и российских изданиях (Chemical Engineering Journal, Catalysis Letters, Catalysis Communications, Кинетика и катализ и др.).

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

предложена и обоснована кинетическая схема гетерофазного нестационарного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы, включающая реакции образования промежуточных аддуктов из молекулярных компонентов реакционной смеси и молекул катализатора, классические реакции зарождения, продолжения и обрыва цепи, реакции зарождения цепи с участием промежуточных аддуктов и молекулярные реакции (в том числе, с участием промежуточных аддуктов);

показано, что увеличение скорости окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы определяется способностью катализа-

торов образовывать промежуточный аддукт с гидропероксидом кумола как инициатором и не коррелирует со способностью катализаторов образовывать промежуточный аддукт с исходным углеводородом;

показано, что высокая селективность окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы обеспечивается при относительно низкой начальной концентрации катализатора (≤ 2.5 ммоль/л);

показано, что перспективным катализатором окисления кумола в промышленных условиях является 2-этилгексаноат кадмия, обеспечивающий при начальной концентрации 1 ммоль/л в диапазоне приемлемых рабочих температур процесса (393-413 К) максимальную скорость накопления целевого продукта и сопоставимые с некаталитическим процессом значения конверсии кумола и селективности.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

применительно к проблематике диссертации результативно использован комплекс общепринятых методов моделирования кинетики;

раскрыты кинетические закономерности гетерофазного нестационарного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы.

Значение полученных результатов для практики подтверждается тем, что:

определены перспективы использования предложенной кинетической схемы гетерофазного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы: она может быть распространена на процессы окисления различных ароматических углеводородов, катализируемые соединениями непереходных металлов;

создана кинетическая модель окисления кумола в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы, которая может быть встроена в качестве кинетического модуля в модель химико-технологического процесса окисления кумола, а также использована при разработке кинетических моде-

лей процессов каталитического окисления других ароматических углеводородов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

теория, описывающая кинетические закономерности гетерофазного нестационарного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы, построена на воспроизводимых экспериментальных данных, полученных общепринятыми в этой области исследований синтетическими и аналитическими методами;

установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с экспериментальными данными, в том числе, представленными в независимых источниках по данной тематике.

Личный вклад соискателя состоит в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций.

Диссертационное исследование соответствует паспорту специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, а именно, п. 1 в части «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений.» и п. 2 в части «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений.».

Результаты диссертационного исследования рекомендуется использовать в организациях, в которых проводятся экспериментальные и теоретические исследования по выявлению вариантов интенсификации процессов окисления углеводородов. Среди этих организаций *университеты*: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), Уфимский университет науки и технологий, Ивановский государственный химико-технологический университет, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова; *институты РАН*:

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (г. Москва), Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова (г. Москва), Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии (г. Черноголовка), Институт катализа им. Г.К. Борескова (г. Новосибирск), Уфимский институт химии, Институт нефтехимии и катализа (г. Уфа); *промышленные предприятия*: ПАО «Казаньоргсинтез», ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Диссертационным советом сделан вывод, что диссертация соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г., в действующей редакции).

На заседании 27.12.2023 г. диссертационный совет принял решение присудить Новикову Николаю Александровичу ученую степень кандидата химических наук за решение задачи, важной для развития кинетики и катализа радикально-цепных химических процессов, по установлению возможного механизма гетерофазного нестационарного окисления кумола молекулярным кислородом в присутствии 2-этилгексаноатов металлов 12 группы, обоснованию механизма их каталитического действия, оценке перспектив применения этих катализаторов в промышленном процессе окисления кумола.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек, из них 7 докторов наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, из 29 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 20, «против» – нет, недействительных бюллетеней нет.

Заместитель
председателя
диссертационного совета
Ученый секретарь
диссертационного совета



Бухаров Сергей Владимирович

Терещенко Константин Алексеевич

27.12.2023 г.