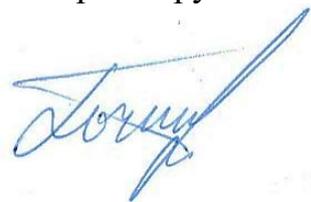


На правах рукописи



Бочков Максим Александрович

**АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА
И МЕТИЛБУТЕНОВ В АСПЕКТЕ КИНЕТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
И ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА**

1.4.14. Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань-2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»)

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Улитин Николай Викторович

Официальные оппоненты: **Козловский Роман Анатольевич**
доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», кафедра химической технологии основного органического и нефтехимического синтеза, заведующий

Ильясов Ильдар Равилевич
кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова, НИЛ Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом / сектор аккумулялирования водорода в жидком носителе, старший научный сотрудник

Ведущая организация **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново**

Защита диссертации состоится 27 июня 2025 года в 10⁰⁰ ч на заседании диссертационного совета 24.2.312.03, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, корп. А, ауд. 330).

Отзывы на автореферат в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, ученый совет. В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, ученая степень (с указанием шифра и наименования научной специальности), ученое звание, должность с указанием структурного подразделения, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации, почтовый адрес (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=167454&id_cat=141

Автореферат разослан «__» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.03,
к.х.н., доцент

Н.М. Нуруллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Процессы дегидрирования этилбензола и метилбутенов (смеси изомеров – 3-метилбутена-1, 2-метилбутена-1, 2-метилбутена-2) представляют практический интерес как процессы получения крупнотоннажных мономеров – стирола и изопрена. Дегидрирование этилбензола и метилбутенов протекает в схожих условиях и с использованием одних и тех же железооксидных катализаторов. То есть, разрабатывая катализатор для дегидрирования этилбензола, можно надеяться, что он может хорошо себя зарекомендовать и для процесса дегидрирования метилбутенов. Разработке железооксидных катализаторов и их применению в процессах дегидрирования этилбензола и метилбутенов посвящено огромное количество работ экспериментального характера. Кроме того, есть довольно значительное количество работ теоретического характера, посвященных кинетическому моделированию этих процессов. Следует отметить, что теоретические работы ограничиваются лишь поиском констант скоростей реакций в рамках решения обратной кинетической задачи и совершенно не затрагивают вопросы анализа этих процессов в аспекте кинетического моделирования и существующих теорий гетерогенного катализа. Поэтому проведение подобных исследований является **актуальной задачей**. В связи с этим **целью работы** стал анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа.

Для достижения поставленной цели в работе решались следующие **задачи**:

1) построение и параметризация кинетических моделей процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов на основе экспериментальных данных по кинетике рассматриваемых процессов в присутствии железооксидных катализаторов различного фазового состава;

2) анализ рассматриваемых процессов в аспекте кинетического моделирования;

3) анализ рассматриваемых процессов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа.

Научная новизна работы

В гомогенном приближении построены и параметризованы по экспериментальным данным кинетические модели гетерогенно-каталитических процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в присутствии железооксидных катализаторов различного фазового состава.

Показано:

- целевая (прямая) реакция в обратимой реакции дегидрирования этилбензола определяет скорость процесса дегидрирования этилбензола и конверсию этилбензола; целевая (прямая) реакция в обратимой реакции дегидрирования этилбензола и реакция крекинга этилбензола до бензола и этилена в процессе дегидрирования этилбензола являются ключевыми в отношении селективности;

- целевые (прямые) реакции в обратимых реакциях дегидрирования метилбутенов и реакция крекинга 2-метилбутена-1 являются ключевыми в отношении скорости процесса дегидрирования метилбутенов, конверсии метилбутенов и селективности;

- найденные значения кинетических параметров (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций) для реакций, которые являются ключевыми в отношении конверсий этилбензола и метилбутенов и селективностей, согласуются со значениями, характерными для мономолекулярных реакций;

- ряд активностей железооксидных катализаторов различного фазового состава в процессе дегидрирования этилбензола имеет отрицательную корреляцию со значениями энергий выхода электрона из металлов;

- лимитирующей стадией каталитического цикла целевой реакции процесса дегидрирования этилбензола является выход электрона от железооксидного катализатора с молекулой водорода, поскольку увеличение скорости этой стадии способствует увеличению скорости процесса (это согласуется с электронной теорией гетерогенного катализа);

- в процессе дегидрирования метилбутенов железооксидный катализатор, термообработанный при температуре 1073 К, обеспечивает более высокие значения конверсии метилбутенов и селективности по сравнению с катализатором, термообработанным при 923 К, поскольку в первом случае катализатор в качестве основного компонента содержит более плотноупакованный полиферрит калия, а во втором – менее плотноупакованный моноферрит калия, причем более плотная упаковка обеспечивает снижение работы выхода электрона и, согласно электронной теории гетерогенного катализа, ускоряет десорбцию молекулы водорода с поверхности катализатора и способствует увеличению скорости процесса.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты работы расширяют теоретические представления о процессах дегидрирования этилбензола и метилбутенов.

Поскольку кинетические модели процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов построены в гомогенном приближении, они могут быть включены в качестве кинетических модулей в технологические модели, построенные в универсальных моделирующих программах.

Методология и методы исследования

При выполнении диссертационной работы использовали современные методы синтеза и методы установления химических свойств железооксидных катализаторов. Анализ сырья и реакционной смеси дегидрирования этилбензола и метилбутенов проводили хроматографическим методом. Для изучения фазового состава железооксидных катализаторов использовали рентгенофазовый анализ. Уравнения кинетической модели записывали по закону действующих масс. Обратные кинетические задачи по нахождению кинетических параметров элементарных реакций решали путем минимизации методом прямого поиска нулевого порядка (методом Хука-Дживса) суммы квадратов разницы между данными, рассчитанными по кинетическим моделям, и экспериментальными данными. Программную реализацию кинетического моделирования осуществили в программе компьютерной алгебры Wolfram Mathematica, метод решения систем дифференциальных уравнений (кинетических моделей) определялся на основе их жесткости с помощью автоматизированной процедуры, заложенной в эту программу.

Положения, выносимые на защиту

1. Кинетические модели и кинетические параметры процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в присутствии железооксидных катализаторов различного фазового состава.

2. Результаты анализа рассматриваемых процессов в аспекте кинетического моделирования.

3. Результаты анализа рассматриваемых процессов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа.

Достоверность результатов работы и обоснованность положений, выносимых на защиту, обусловлена получением результатов работы с помощью общепринятых надежных

экспериментальных и теоретических методов и согласованием результатов расчетов с экспериментальными данными.

Личный вклад автора заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения задач исследования, анализе результатов, формулировании заключения и участии в написании и подготовке публикаций. Работа выполнена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Соответствие специальности

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.14. Кинетика и катализ: п. 1. в части «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений»; п. 2. в части «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений».

Апробация результатов работы

Результаты обсуждались на Шестом междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2020 г.), IV Российском конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021 г.), XIII Международной молодежной научно-практической конференции «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, 2023 г.), II Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение-2024) (Казань, 2024 г.), Всероссийской молодежной научной конференции «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, 2024 г.), IV Всероссийской научной конференции (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, 2024 г.).

Публикации

Результаты работы представлены в 3 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК для размещения материалов диссертаций, и 8 публикациях в сборниках материалов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 108 страницах, содержит 12 рисунков и 17 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы, насчитывающего 137 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В **главе 1** диссертации представлен анализ литературных источников по процессам дегидрирования этилбензола и метилбутенов, по железооксидным катализаторам и по кинетическому моделированию этих процессов. Установлено, что теоретические работы ограничиваются лишь поиском констант скоростей реакций в рамках решения обратной кинетической задачи и совершенно не затрагивают вопросы анализа этих процессов с позиций кинетического моделирования и существующих теорий гетерогенного катализа.

В **главе 2** приведены характеристики исходных веществ, изложены методики синтеза железооксидных катализаторов, а также методики определения химических свойств этих катализаторов в процессах дегидрирования этилбензола и метилбутенов.

Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ получали методом осаждения. Использовали водные растворы нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и гидроксида натрия NaOH . Растворы подавали

одновременно при перемешивании верхнеприводной мешалкой в колбу с дистиллированной водой. Гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ отмывали дистиллированной водой многократным центрифугированием. Сушку гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ производили на воздухе при 298 К. Образцы гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ термообработывали в среде воздуха или азота в трубчатой муфельной печи при 873 К в течение 2 часов. Дополнительно образец гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ термообработывали в среде водорода в трубчатой муфельной печи при 623 К в течение 2 часов. При термообработке гидроксид железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$ разлагается с образованием оксида железа.

Введение в состав оксида железа промоторов осуществляли методом пропитки. В качестве промоторов выбрали следующие соли: карбонат калия K_2CO_3 , нитрат церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$. В водный раствор соли промотора при перемешивании помещали расчетное количество оксида железа. Состав выдерживали 5 часов при температуре 333 К при перемешивании. После чего выпаривали воду на водяной бане при температуре 348-363 К. Сушку образца осуществляли на воздухе при 298 К до постоянной массы. Перед исследованием химических свойств катализаторов проводили их термообработку в трубчатой муфельной печи в среде воздуха при 873 К.

Оксид железа, промотированный калием и церием, получали методом соосаждения. Использовали водные растворы хлорида железа FeCl_3 , нитрата церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и гидроксида калия KOH . Растворы подавали одновременно при перемешивании верхнеприводной мешалкой в термостатируемый стакан, содержащий 100 мл дистиллированной воды. Температуру 333 К в термостатируемом стакане поддерживали с помощью водяной бани. Образцы отмывали дистиллированной водой многократным центрифугированием, затем в состоянии вязкой пасты смешивали с карбонатом калия K_2CO_3 . Далее образцы высушивали при 378 К на воздухе. Образцы оксида железа, промотированного калием и церием, термообработывали в муфельной печи при 923 К и 1073 К в течение 2 часов в среде воздуха.

Химический состав железоксидных катализаторов представлен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав железоксидных катализаторов (в пересчете на соответствующий оксид)

Катализатор	Химический состав, % масс.	
	Дегидрирование этилбензола	Дегидрирование метилбуленов
Fe*	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 100$	–
Fe-K	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 85; \text{K}_2\text{O} - 15$	–
Fe-Ce	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 97; \text{Ce}_2\text{O}_3 - 3$	–
Fe-K-Ce	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 82; \text{K}_2\text{O} - 14; \text{Ce}_2\text{O}_3 - 4$	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 70; \text{K}_2\text{O} - 20; \text{Ce}_2\text{O}_3 - 10$

* Здесь и далее при обозначении катализаторов используются химические символы элементов, оксиды которых входят в состав катализаторов: например, Fe – катализатор, представляющий собой оксид железа, Fe-K – катализатор, состоящий из оксидов железа и калия, и т.п.

Химические свойства и кинетические параметры, характеризующие железоксидные катализаторы, сравнивали с аналогичными данными для промышленного железоксидного катализатора BASF S6-32E.

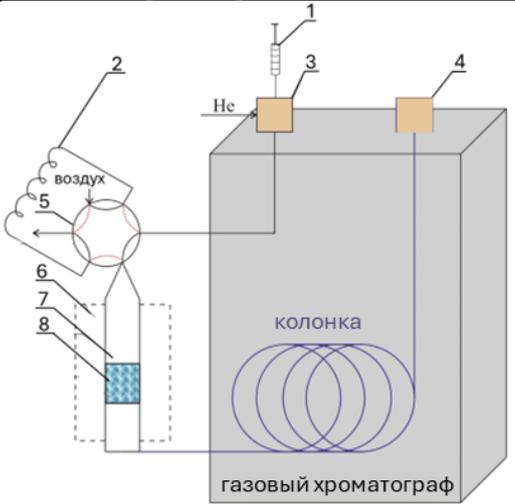
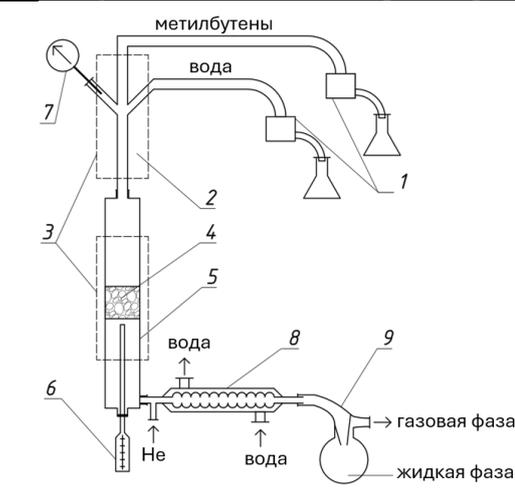
Фазовую и структурную диагностику образцов железоксидных катализаторов проводили на порошковом дифрактометре.

В качестве химических свойств железоксидных катализаторов рассматривали конверсию реагентов (как характеристику активности) и селективность.

Описания методов определения химических свойств железоксидных катализаторов, схем установок, условий и алгоритмов проведения экспериментов для их определения представлены в табл. 2.

Таблица 2. Методы и условия определения химических свойств железоксидных катализаторов

Экспликация	Описание	
	Дегидрирование этилбензола	Дегидрирование метилбутиенов
1	2	3
Метод определения	<p>Химические свойства железоксидных катализаторов определяли импульсным методом. Сущность метода состоит в том, что перед хроматографической колонкой устанавливается реактор с катализатором, в который вводится импульс сырья. Таким образом, импульс реакционной смеси на выходе из реактора сразу поступает в хроматограф. Установка, реализующая импульсный метод, собрана на базе хроматографа Chromos GH-1000.</p> <p>Импульс этилбензола вводили хроматографическим шприцем в испаритель хроматографа. В испарителе этилбензол испаряется и смешивается с потоком газа-носителя (гелия). Смесь проходит через обогреваемый шестиходовой кран и поступает в реактор. В реакторе смесь проходит через слой катализатора, где протекает процесс дегидрирования этилбензола. Реактор представляет собой трубку из стали марки 12X18H10T, диаметром $6 \cdot 10^{-3}$ м и длиной 0.145 м. Температуру в реакторе поддерживали электрической печью. Контроль температуры реактора осуществляли с помощью термопары, установленной внутри реактора под слоем катализатора. Регулировку температуры в реакторе осуществляли регулятором ТРМ10 фирмы «ОВЕН». После реактора продукты дегидрирования этилбензола попадают в хроматографическую колонку. Характеристики хроматографической колонки: длина 3 м, внутренний диаметр 3 мм, наполнитель</p>	<p>Химические свойства катализаторов определяли на установке на основе реактора с неподвижным слоем катализатора.</p> <p>Промышленную фракцию метилбутиенов и воду подавали, при помощи микронасосов марки ВЭДА-5 в предварительный подогреватель. Температуру в подогревателе поддерживали электрической печью. Контроль температуры подогревателя осуществляли с помощью термопары. Регулировку температуры в подогревателе осуществляли регулятором ТРМ10 фирмы «ОВЕН».</p> <p>После подогревателя смесь промышленной фракции метилбутиенов и водяного пара поступает в реактор. В реакторе смесь проходит через слой катализатора, где протекает процесс дегидрирования метилбутиенов. Реактор представляет собой трубку из стали марки 12X18H10T диаметром $6 \cdot 10^{-3}$ м и длиной 0.145 м. Температуру в реакторе поддерживали электрической печью. Контроль температуры реактора осуществляли с помощью термопары, установленной внутри реактора под слоем катализатора. Регулировку температуры в реакторе осуществляли регулятором ТРМ10 фирмы «ОВЕН».</p> <p>После реактора продукты дегидрирования метилбутиенов попадают в холодильник. В холодильнике водяной пар конденсируется. На выходе из холодильника в сепараторе разделяется жидкая и газообразная фазы. Жидкая фаза – вода. Газовая фаза – углеводороды. Газовую фазу направляли на хроматографический анализ. Хроматографический анализ газовой фазы проводили на газовом хроматографе Хроматек-Кристал 5000.2.</p>

1	2	3
	<p>CHROMATON N-AW-DMCS с размером частиц 0.160-0.200 мм и содержанием неподвижной фазы Carbowax 6000 5% масс. Температура хроматографической колонки 373 К. Хроматограф оснащен детектором по теплопроводности. Температура испарителя хроматографа 423 К. Объемная скорость подачи газа-носителя 17 см³/мин. Управление хроматографом, сбор и обработку хроматографических данных осуществляли с использованием программного приложения к хроматографу Хромос (v. 2.2). Методом хроматографического анализа установили массовые доли компонентов реакционной смеси на выходе из реактора.</p>	<p>Хроматограф оснащен детектором по теплопроводности. Использовали капиллярную неполярную колонку ВР-1. Характеристики хроматографической колонки: длина 60 м, внутренний диаметр 0.25 мм. Температура хроматографической колонки 308 К. Температура испарителя хроматографа 373 К, объем запускаемой пробы на анализ 0.1 см³. Объемная скорость подачи газа-носителя 1 см³/мин. Обработку хроматограмм производили с использованием программного приложения к хроматографу «Хроматек Аналитик». Методом хроматографического анализа установили массовые доли компонентов реакционной смеси дегидрирования метилбутенов на выходе из реактора.</p>
<p>Схема установки</p>	 <p>1 – микрошприц, 2 – дозировочная петля, 3 – испаритель, 4 – детектор по теплопроводности, 5 – кран-дозатор, 6 – электрическая печь, 7 – реактор, 8 – неподвижный слой катализатора</p>	 <p>1 – шприцевой насос, 2 – предварительный подогреватель, 3 – электрическая печь, 4 – неподвижный слой катализатора, 5 – реактор, 6 – термопара, 7 – манометр, 8 – холодильник, 9 – сепаратор</p>
<p>Условия эксперимента</p>	<p>Диапазон температур процесса 623-773 К. Давление на входе в реактор 101.3 кПа. Объем загрузки катализатора 0.5 см³. Объем импульса этилбензола 1 мкл. Температура шестиходового крана 423 К. Подача воды отсутствует.</p>	<p>Диапазон температур процесса 833-893 К. Температура в подогревателе 573 К. Давление на входе в реакторе 101.3 кПа. Объем загрузки катализатора 0.7-1.6 см³. Объемная скорость подачи метилбутенов 1.5 см³/ч, Объемная скорость подачи воды 4.7 см³/ч (мольное разбавление метилбутенов водяным паром 1:20).</p>

В главе 3 п. 3.1 посвящен влиянию условий термообработки на фазовые составы железооксидных катализаторов. Установлено, что увеличение количества фазы гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в составе непротированного железооксидного катализатора (за счет увеличения температуры термообработки гидроксида железа (II) $\text{Fe}(\text{OH})_2$: например, при сушке на воздухе при 298 К катализатор содержит 9.2% масс. гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а при температуре термообработки 873 К в среде воздуха – 100% масс. гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; а также за счет изменения среды, в которой проводили термообработку: например, в результате термообработки в азоте при температуре 873 К катализатор содержит 95.8% масс. гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, а в результате термообработки в среде воздуха при температуре 873 К – 100% масс. гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) способствует росту селективности и незначительному снижению конверсии метилбутенов в процессе их дегидрирования.

Железооксидный катализатор Fe-K, имеющий в своем составе фазу моноферрита калия KFeO_2 , обеспечивает более высокую конверсию этилбензола (100%) и селективность (88%) в процессе дегидрирования этилбензола, чем железооксидный катализатор Fe-Ce, имеющий в своем составе фазу оксида церия CeO_2 (27% и 54% соответственно) – см. табл. 3. При этом железооксидный катализатор Fe-K-Ce, имеющий в своем составе фазы моноферрита калия KFeO_2 и оксида церия CeO_2 , обеспечивает самые высокие значения конверсии этилбензола (100%) и селективности (93%) в процессе дегидрирования этилбензола (табл. 3).

Таблица 3. Фазовые составы и химические свойства железооксидных катализаторов, протированных калием, церием (среда, в которой проводили термообработку, – воздух, время термообработки – 2 ч)

Катализатор, температура термообработки	Фазовый состав, % масс.	Конверсия, %*	Селективность, %
Дегидрирование этилбензола			
Fe-K 873 К	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 68.1, KFeO_2 – 22.4, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 8.3, K_2CO_3 – 1.2	100	88
Fe-Ce 873 К	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 95.8, CeO_2 – 4.2	27	54
Fe-K-Ce 873 К	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 64.3, KFeO_2 – 21.5, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 9.1, CeO_2 – 4.2, K_2CO_3 – 0.9	100	93
Дегидрирование метилбутенов			
Fe-K-Ce 923 К	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 50.4, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 12.3, CeO_2 – 15.7, KFeO_2 – 20.7, K_2CO_3 – 0.9	51	84
Fe-K-Ce 1073 К	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 3.9, CeO_2 – 14.0, $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ – 50.1, KFeO_2 – 31.6, K_2CO_3 – 0.4	53	88

* Конверсия этилбензола в случае дегидрирования этилбензола, конверсия метилбутенов в случае дегидрирования метилбутенов.

Термообработка железоксидного катализатора, промотированного калием и церием, при 1073 К в течение 2 часов на воздухе приводит к формированию фазы полиферрита калия $K_2Fe_{22}O_{34}$ и в процессе дегидрирования метилбутиенов обеспечивает незначительное повышение конверсии метилбутиенов (53%) и существенное повышение селективности (88%) по сравнению с термообработкой катализатора при 923 К в течение 2 часов на воздухе (51% и 84% соответственно) – см. табл. 3.

3.2 Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутиенов в аспекте кинетического моделирования

В эксперименте по процессу дегидрирования этилбензола водяной пар не применялся, из-за чего в реакционной смеси отсутствуют вода H_2O , угарный газ CO и углекислый газ CO_2 . Поэтому для процесса дегидрирования этилбензола рассматривали кинетическую схему, состоящую из реакций (I.1)-(I.4) – см. табл. 4.

Эксперимент по исследованию химических свойств железоксидных катализаторов в процессе дегидрирования метилбутиенов проводили с использованием водяного пара. В реакционной смеси детектировали продукт взаимодействия кокса с водой (углекислый газ CO_2), продукты крекинга метилбутиенов и изопрена, продукты изомеризации метилбутиенов. Поэтому для процесса дегидрирования метилбутиенов рассматривали кинетическую схему, состоящую из реакций (II.1)-(II.11) – см. табл. 4.

Таблица 4. Кинетические схемы и соответствующие им кинетические модели процессов дегидрирования этилбензола и метилбутиенов

Экспликация	Дегидрирование этилбензола	Дегидрирование метилбутиенов
1	2	3
Кинетическая схема	<p>- целевая реакция $C_6H_5-C_2H_5 \rightleftharpoons C_6H_5-C_2H_3 + H_2$, (I.1)</p> <p>- крекинг $C_6H_5-C_2H_5 \rightarrow C_6H_6 + C_2H_4$, (I.2) $C_6H_5-C_2H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + CH_4$, (I.3) $C_6H_5-C_2H_3 + 2H_2 \rightarrow C_6H_5-CH_3 + CH_4$, (I.4)</p> <p>где $C_6H_5-C_2H_5$ – этилбензол, $C_6H_5-C_2H_3$ – стирол, H_2 – водород, C_6H_6 – бензол, C_2H_4 – этилен, $C_6H_5-CH_3$ – толуол, CH_4 – метан.</p>	<p>- целевые реакции $\alpha-C_5H_{10} \rightleftharpoons C_5H_8 + H_2$, (II.1) $\beta-C_5H_{10} \rightleftharpoons C_5H_8 + H_2$, (II.2) $\gamma-C_5H_{10} \rightleftharpoons C_5H_8 + H_2$, (II.3)</p> <p>- изомеризация $\alpha-C_5H_{10} \rightleftharpoons \beta-C_5H_{10}$, (II.4) $\alpha-C_5H_{10} \rightleftharpoons \gamma-C_5H_{10}$, (II.5) $\beta-C_5H_{10} \rightleftharpoons \gamma-C_5H_{10}$, (II.6)</p> <p>- крекинг $\alpha-C_5H_{10} \rightarrow v_1C_{\text{кокс}} + v_2H_2 + v_3\text{ПК}$, (II.7) $\beta-C_5H_{10} \rightarrow v_4C_{\text{кокс}} + v_5H_2 + v_6\text{ПК}$, (II.8) $\gamma-C_5H_{10} \rightarrow v_7C_{\text{кокс}} + v_8H_2 + v_9\text{ПК}$, (II.9) $C_5H_8 \rightarrow v_{10}C_{\text{кокс}} + v_{11}H_2 + v_{12}\text{ПК}$, (II.10)</p> <p>- разложение кокса $C_{\text{кокс}} + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$, (II.11)</p> <p>где $\alpha-C_5H_{10}$ – 3-метилбутен-1, $\beta-C_5H_{10}$ – 2-метилбутен-2, $\gamma-C_5H_{10}$ – 2-метилбутен-1, C_5H_8 – изопрен, H_2 – водород, $C_{\text{кокс}}$ – кокс, ПК – продукты крекинга ($C_{3.74}H_{9.09}$), H_2O – вода, CO_2 – углекислый газ, v_i – неизвестные стехиометрические коэффициенты.</p>
Кинетическая модель	<p>Исходная модель:</p> $\frac{d[EB]}{dt} = -k_{I.1}[EB] + k_{-I.1}[ST][H_2] - k_{I.2}[EB] - k_{I.3}[EB][H_2],$ $\frac{d[ST]}{dt} = k_{I.1}[EB] - k_{-I.1}[ST][H_2] - k_{I.4}[ST][H_2]^2,$	$\frac{d[\alpha\text{-MB}]}{dt} = -k_{II.1}[\alpha\text{-MB}] + k_{-II.1}[IP][H_2] - k_{II.4}[\alpha\text{-MB}] + k_{-II.4}[\beta\text{-MB}] - k_{II.5}[\alpha\text{-MB}] + k_{-II.5}[\gamma\text{-MB}] - k_{II.7}[\alpha\text{-MB}],$

1	2	3
	$\frac{d[\text{BZ}]}{dt} = k_{1.2}[\text{EB}],$ $\frac{d[\text{C}_2\text{H}_4]}{dt} = k_{1.2}[\text{EB}],$ $\frac{d[\text{TO}]}{dt} = k_{1.3}[\text{EB}][\text{H}_2] + k_{1.4}[\text{ST}][\text{H}_2]^2,$ $\frac{d[\text{CH}_4]}{dt} = k_{1.3}[\text{EB}][\text{H}_2] + k_{1.4}[\text{ST}][\text{H}_2]^2,$ $\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_{1.1}[\text{EB}] - k_{-1.1}[\text{ST}][\text{H}_2] -$ $-k_{1.3}[\text{EB}][\text{H}_2] - 2k_{1.4}[\text{ST}][\text{H}_2]^2,$ <p>здесь [EB], [ST], [H₂], [BZ], [C₂H₄], [TO], [CH₄] – концентрации этилбензола, стирола, водорода, бензола, этилена, толуола и метана соответственно моль/л; <i>t</i> – время (<i>t</i> = <i>V</i>_{кат}/<i>V</i>, где <i>V</i>_{кат} – объем загруженного катализатора, см³, <i>V</i> – объемная скорость парогазового потока, см³/с); <i>k_i</i> – константы скоростей реакций.</p> <p>Модифицированная модель:</p> $\frac{deb}{dt} = -k_{1.1} \cdot eb + k'_{-1.1} \cdot st \cdot h_2 -$ $-k_{1.2} \cdot eb - k'_{1.3} \cdot eb \cdot h_2,$ $\frac{dst}{dt} = k_{1.1} \cdot eb - k'_{-1.1} \cdot st \cdot h_2 -$ $-k'_{1.4} \cdot st \cdot h_2^2,$ $\frac{dbz}{dt} = k_{1.2} \cdot eb,$ $\frac{dc_2h_4}{dt} = k_{1.2} \cdot eb,$ $\frac{dto}{dt} = k'_{1.3} \cdot eb \cdot h_2 + k'_{1.4} \cdot st \cdot h_2^2,$ $\frac{dch_4}{dt} = k'_{1.3} \cdot eb \cdot h_2 + k'_{1.4} \cdot st \cdot h_2^2,$ $\frac{dh_2}{dt} = k_{1.1} \cdot eb - k'_{-1.1} \cdot st \cdot h_2 -$ $-k'_{1.3} \cdot eb \cdot h_2 - 2k'_{1.4} \cdot st \cdot h_2^2,$ <p>где eb = [EB]/[EB]₀, st = [ST]/[EB]₀, h₂ = [H₂]/[EB]₀, bz = [BZ]/[EB]₀, c₂h₄ = [C₂H₄]/[EB]₀, to = [TO]/[EB]₀, ch₄ = [CH₄]/[EB]₀ – концентрации этилбензола, стирола, водорода, бензола, этилена, толуола, и метана, нормированные относительно [EB]₀, <i>k'</i>_{-1.1} = <i>k</i>_{-1.1}[EB]₀, <i>k'</i>_{1.3} = <i>k</i>_{1.3}[EB]₀, <i>k'</i>_{1.4} = <i>k</i>_{1.4}[EB]₀².</p>	$\frac{d[\beta\text{-MB}]}{dt} = -k_{\text{II.2}}[\beta\text{-MB}] + k_{-\text{II.2}}[\text{IP}][\text{H}_2] -$ $+k_{\text{II.4}}[\alpha\text{-MB}] - k_{-\text{II.4}}[\beta\text{-MB}] -$ $-k_{\text{II.6}}[\beta\text{-MB}] + k_{-\text{II.6}}[\gamma\text{-MB}] -$ $-k_{\text{II.8}}[\beta\text{-MB}],$ $\frac{d[\gamma\text{-MB}]}{dt} = -k_{\text{II.3}}[\gamma\text{-MB}] + k_{-\text{II.3}}[\text{IP}][\text{H}_2] +$ $+k_{\text{II.5}}[\alpha\text{-MB}] - k_{-\text{II.5}}[\gamma\text{-MB}] +$ $+k_{\text{II.6}}[\beta\text{-MB}] - k_{-\text{II.6}}[\gamma\text{-MB}] -$ $-k_{\text{II.9}}[\gamma\text{-MB}],$ $\frac{d[\text{IP}]}{dt} = k_{\text{II.1}}[\alpha\text{-MB}] - k_{-\text{II.1}}[\text{IP}][\text{H}_2] +$ $+k_{\text{II.2}}[\beta\text{-MB}] - k_{-\text{II.2}}[\text{IP}][\text{H}_2] +$ $+k_{\text{II.3}}[\gamma\text{-MB}] - k_{-\text{II.3}}[\text{IP}][\text{H}_2] -$ $-k_{\text{II.10}}[\text{IP}],$ $\frac{d[\text{C}_{\text{кокс}}]}{dt} = \nu_1 k_{\text{II.7}}[\alpha\text{-MB}] + \nu_4 k_{\text{II.8}}[\beta\text{-MB}] +$ $+\nu_7 k_{\text{II.9}}[\gamma\text{-MB}] + \nu_{10} k_{\text{II.10}}[\text{IP}] -$ $-k_{\text{II.11}}[\text{C}_{\text{кокс}}][\text{H}_2\text{O}]^2,$ $\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k_{\text{II.1}}[\alpha\text{-MB}] - k_{-\text{II.1}}[\text{IP}][\text{H}_2] +$ $+k_{\text{II.2}}[\beta\text{-MB}] - k_{-\text{II.2}}[\text{IP}][\text{H}_2] +$ $+k_{\text{II.3}}[\gamma\text{-MB}] - k_{-\text{II.3}}[\text{IP}][\text{H}_2] +$ $+\nu_2 k_{\text{II.7}}[\alpha\text{-MB}] + \nu_5 k_{\text{II.8}}[\beta\text{-MB}] +$ $+\nu_8 k_{\text{II.9}}[\gamma\text{-MB}] + \nu_{11} k_{\text{II.10}}[\text{IP}] +$ $+2k_{\text{II.11}}[\text{C}_{\text{кокс}}][\text{H}_2\text{O}]^2,$ $\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_{\text{II.11}}[\text{C}_{\text{кокс}}][\text{H}_2\text{O}]^2,$ $\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = -2k_{\text{II.11}}[\text{C}_{\text{кокс}}][\text{H}_2\text{O}]^2,$ $\frac{d[\text{ПК}]}{dt} = \nu_3 k_{\text{II.7}}[\alpha\text{-MB}] + \nu_6 k_{\text{II.8}}[\beta\text{-MB}] +$ $+\nu_9 k_{\text{II.9}}[\gamma\text{-MB}] + \nu_{12} k_{\text{II.10}}[\text{IP}],$ <p>где [α-MB], [β-MB], [γ-MB], [H₂], [IP], [C_{кокс}], [ПК], [H₂O], [CO₂] – концентрации 3-метилбутена-1, 2-метилбутена-2, водорода, 2-метилбутена-1, изопрена, кокса, продуктов крекинга, воды, углекислого газа, соответственно моль/л.</p>

Зависимости констант $k_{1.1}$, $k'_{-1.1}$, $k_{1.2}$, $k'_{1.3}$, $k'_{1.4}$ от температуры сначала задавали по классическому уравнению Аррениуса:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right),$$

где A_i – предэкспоненциальный множитель, с^{-1} , E_i – энергия активации, Дж/моль.

Такое представление зависимости констант скорости от температуры не позволило адекватно описать экспериментальные данные (массовые доли компонентов реакционной смеси, конверсию этилбензола и селективность) во всем рассматриваемом температурном диапазоне (623-773 К). Оно работало в отдельных интервалах температур (623-673 К, 673-723 К, 723-773 К) при условии, что для каждого интервала подбирались разные значения A_i и E_i .

После этого в попытках адекватно описать экспериментальные данные во всем рассматриваемом температурном диапазоне последовательно представили зависимости констант $k_{1.1}$, $k'_{-1.1}$, $k_{1.2}$, $k'_{1.3}$, $k'_{1.4}$ от температуры в виде следующих уравнений:

$$k_i = k_{i0} T^{n_i} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right),$$

$$k_i = A_i \exp(-B_i T^{m_i}),$$

где n_i , B_i , m_i – константы, не зависящие от температуры. Ни та, ни другая попытка не привела к ожидаемому результату. Тогда приняли решение представить зависимости констант $k_{1.1}$, $k'_{-1.1}$, $k_{1.2}$, $k'_{1.3}$, $k'_{1.4}$ от температуры в виде уравнения, обобщающего предыдущие два уравнения:

$$k_i = k_{i0} T^{n_i} \exp(-B_i T^{m_i}).$$

Представление констант $k_{1.1}$, $k'_{-1.1}$, $k_{1.2}$, $k'_{1.3}$, $k'_{1.4}$ от температуры в виде последнего уравнения позволило адекватно описать экспериментальные данные (массовые доли компонентов реакционной смеси, конверсию этилбензола и селективность) во всем рассматриваемом температурном диапазоне (623-773 К) в рамках решения обратной кинетической задачи.

Кинетическое моделирование процесса дегидрирования метилбутонов начали с предположения, что реакции изомеризации метилбутонов (II.4)-(II.6) протекают быстрее целевых реакций (II.1)-(II.3) (для этого значения констант скоростей реакций изомеризации метилбутонов должны быть гораздо больше значений констант скоростей целевых реакций). То есть до начала протекания целевых реакций наступает химическое равновесие между изомерами метилбутонов. Химическое равновесие характеризуется константой равновесия. В рассматриваемом диапазоне температур 833-893 К, для каждой температуры, вычислили по экспериментальным данным значения констант равновесия реакций изомеризации метилбутонов (II.4)-(II.6) как отношения концентраций продуктов этих реакций к концентрациям реагентов:

$$K_{II.4} = \frac{[\beta\text{-МВ}]}{[\alpha\text{-МВ}]}, \quad K_{II.5} = \frac{[\gamma\text{-МВ}]}{[\alpha\text{-МВ}]}, \quad K_{II.6} = \frac{[\gamma\text{-МВ}]}{[\beta\text{-МВ}]}.$$

Далее поступили следующим образом. Подобрали значения констант скоростей реакций $k_{II.4}$, $k_{II.5}$, $k_{II.6}$ в виде целых чисел так, чтобы концентрация каждого изомера метилбутонов достигала экспериментального значения за короткий промежуток времени. Константы скоростей реакций $k_{II.4}$, $k_{II.5}$, $k_{II.6}$ не имеют температурной зависимости, а температурные зависимости констант скоростей реакций $k_{-II.4}$, $k_{-II.5}$, $k_{II.6}$ пересчитываются через температурные зависимости соответствующих констант равновесия. Поскольку $K_i = k_i/k_{-i}$, температурные зависимости констант скоростей реакций $k_{-II.4}$, $k_{-II.5}$, $k_{II.6}$ можно вычислить по уравнениям:

$$k_{-II.4} = \frac{k_{II.4}}{K_{II.4}} = \frac{k_{II.4}}{A_{II.4} \exp(-\frac{E_{II.4}}{RT})}, \quad k_{-II.5} = \frac{k_{II.5}}{K_{II.5}} = \frac{k_{II.5}}{A_{II.5} \exp(-\frac{E_{II.5}}{RT})},$$

$$k_{II.6} = k_{-II.6} K_{II.6} = k_{-II.6} A_{II.6} \exp(-\frac{E_{II.6}}{RT}).$$

Температурные зависимости констант $k_{II.1}$, $k_{II.2}$, $k_{II.3}$, $k_{-II.1}$, $k_{-II.2}$, $k_{-II.3}$, $k_{II.7}$, $k_{II.8}$, $k_{II.9}$, $k_{II.10}$, $k_{II.11}$ представили, как и в случае дегидрирования этилбензола, в виде уравнения $k_i = k_{i0} T^{n_i} \exp(-B_i T^{m_i})$.

В итоге все это позволило адекватно описать экспериментальные данные по процессу дегидрирования метилбутонов (концентрации компонентов реакционной смеси, конверсию метилбутонов и селективность) во всем рассматриваемом температурном диапазоне (833–893 К).

На рис. 1 сопоставлены селективность и конверсия этилбензола, достигаемые в дегидрировании этилбензола при 673 и 773 К в присутствии различных катализаторов. Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для процесса дегидрирования этилбензола представлено на рис. 2.

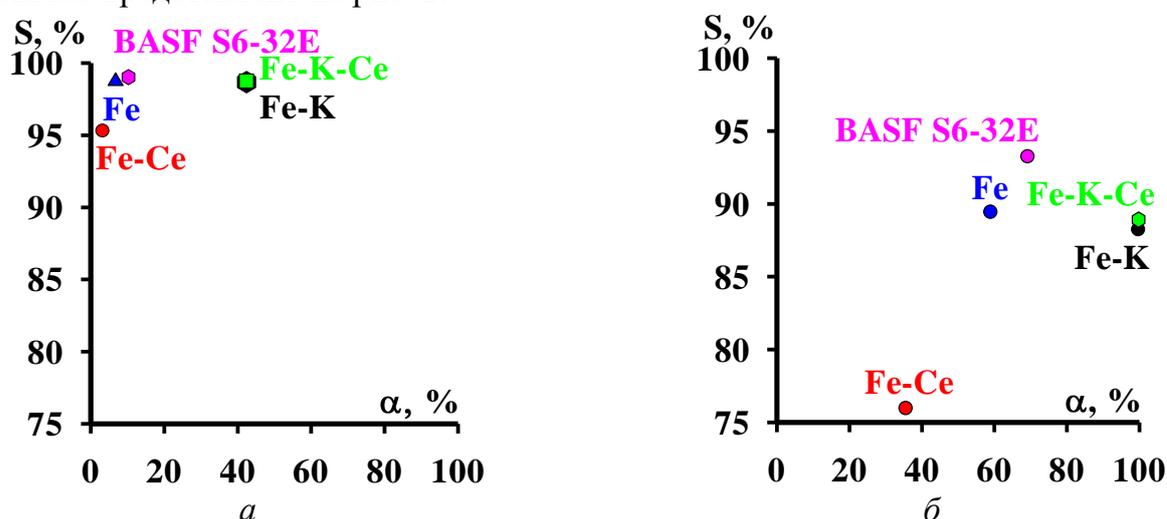


Рис. 1. Селективность и конверсия этилбензола в дегидрировании этилбензола при 673 (а) и 773 (б) К (расчет по модели)

Для объяснения закономерностей, отраженных на рис. 1, использовали значения скоростей (рассчитанные с помощью кинетической модели) и констант скоростей реакций процесса дегидрирования этилбензола (табл. 5). По полученным значениям скоростей и констант скоростей реакций могут быть сформулированы следующие выводы:

1) $r_{1.1} \gg r_{-1.1}$, поэтому химическое равновесие не достигается, то есть влиянием обратной реакции в обратимой реакции (I.1) на кинетику процесса можно пренебречь;

2) $r_{1.1} \gg r_{1.2}, r_{1.3}$, то есть конверсия этилбензола определяется константой скорости прямой реакции в обратимой реакции (I.1):

- при 673 К: Fe-Ce ($5.82 \cdot 10^{-1} \text{ c}^{-1}$) < BASF S6-32E (1.97 c^{-1}) < Fe-K (10 c^{-1}) = Fe-K-Ce (10 c^{-1}) – см. соответствие с рис. 1, а и значениями конверсии этилбензола в табл. 5;

- при 773 К: Fe-Ce (7.07 c^{-1}) < BASF S6-32E (23.2 c^{-1}) < Fe-K (111 c^{-1}) = Fe-K-Ce (111 c^{-1}) – см. соответствие с рис. 1, б и значениями конверсии этилбензола в табл. 5;

3) $r_{1.2} \geq r_{1.3}$, $r_{1.2} \gg r_{1.4}$, то есть в целом селективность определяется соотношением $r_{1.1}/(r_{1.1} + r_{1.2})$, или $k_{1.1}/(k_{1.1} + k_{1.2})$.

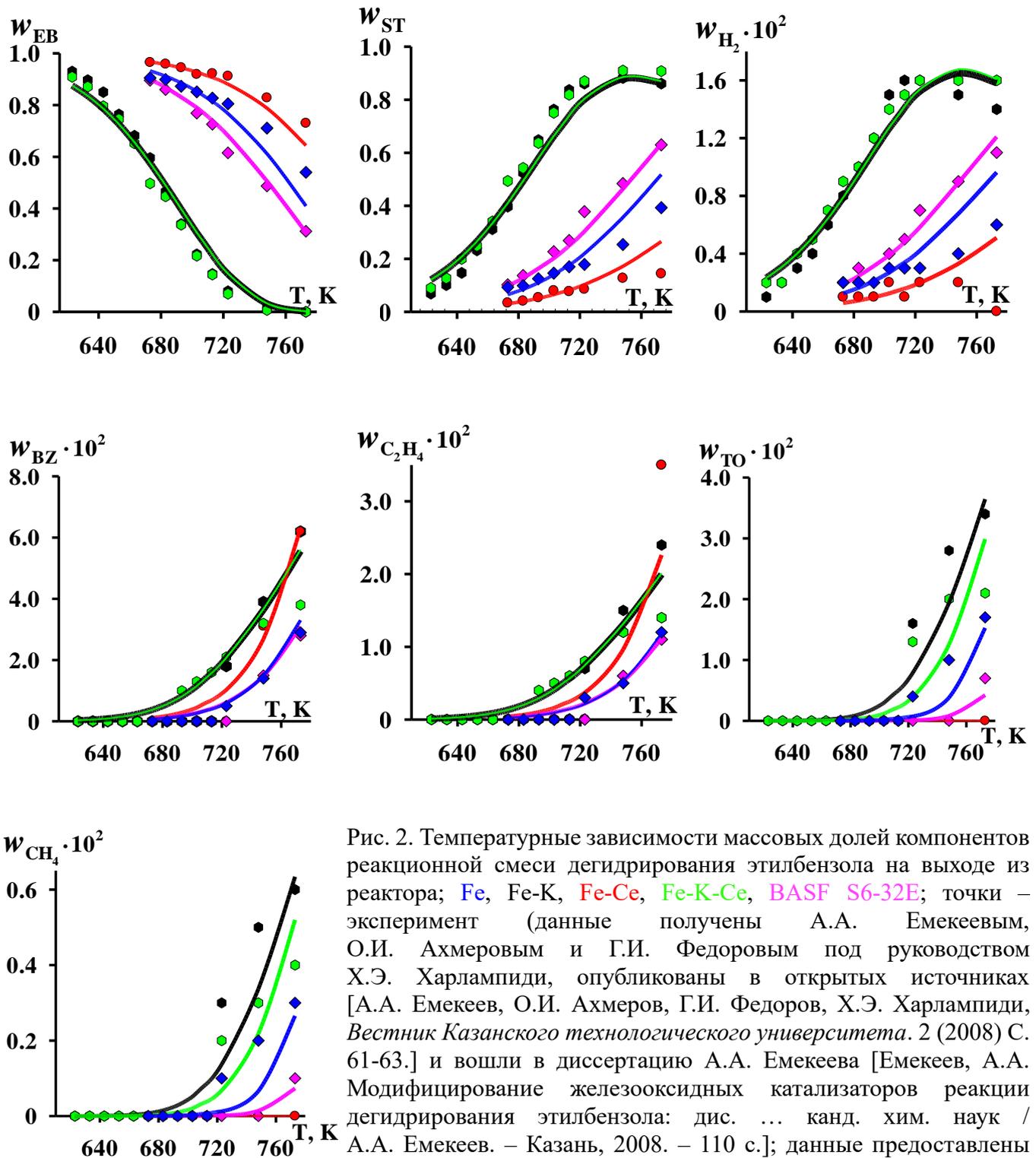


Рис. 2. Температурные зависимости массовых долей компонентов реакционной смеси дегидрирования этилбензола на выходе из реактора; Fe, Fe-K, Fe-Ce, Fe-K-Ce, BASF S6-32E; точки – эксперимент (данные получены А.А. Емекеевым, О.И. Ахмеровым и Г.И. Федоровым под руководством Х.Э. Харлампида, опубликованы в открытых источниках [А.А. Емекеев, О.И. Ахмеров, Г.И. Федоров, Х.Э. Харлампида, *Вестник Казанского технологического университета*. 2 (2008) С. 61-63.] и вошли в диссертацию А.А. Емекеева [Емекеев, А.А. Модифицирование железистых катализаторов реакции дегидрирования этилбензола: дис. ... канд. хим. наук / А.А. Емекеев. – Казань, 2008. – 110 с.]; данные предоставлены автору настоящей диссертации руководителем диссертации А.А. Емекеева – Х.Э. Харлампиди – и использовались автором настоящей диссертации для решения обратных кинетических задач.), линии – расчет по модели

Таблица 5. Скорости (r) и константы скоростей реакций процесса дегидрирования этилбензола в сопоставлении с конверсией этилбензола и селективностью

Параметр*		Fe	Fe-K	Fe-Ce	Fe-K-Ce	BASF S6-32E
Целевые реакции						
$r_{1.1}$	673 K	1.18	5.77	$5.62 \cdot 10^{-1}$	5.77	1.77
	773 K	6.88	$2.43 \cdot 10^{-1}$	4.55	$2.63 \cdot 10^{-1}$	7.14
$k_{1.1}$	673 K	1.27	$1.00 \cdot 10$	$5.82 \cdot 10^{-1}$	$1.00 \cdot 10$	1.97
	773 K	$1.68 \cdot 10$	$1.11 \cdot 10^2$	7.07	$1.11 \cdot 10^2$	$2.32 \cdot 10$
$r_{-1.1}$	673 K	$7.64 \cdot 10^{-11}$	$3.03 \cdot 10^{-9}$	$1.97 \cdot 10^{-15}$	$3.03 \cdot 10^{-9}$	$1.79 \cdot 10^{-10}$
	773 K	$3.26 \cdot 10^{-7}$	$8.92 \cdot 10^{-7}$	$2.17 \cdot 10^{-11}$	$9.14 \cdot 10^{-7}$	$5.00 \cdot 10^{-7}$
$k'_{-1.1}$	673 K	$1.17 \cdot 10^{-5}$	$1.17 \cdot 10^{-5}$	$1.38 \cdot 10^{-9}$	$1.17 \cdot 10^{-5}$	$1.17 \cdot 10^{-5}$
	773 K	$9.35 \cdot 10^{-4}$	$9.35 \cdot 10^{-4}$	$2.30 \cdot 10^{-7}$	$9.35 \cdot 10^{-4}$	$9.35 \cdot 10^{-4}$
Крекинг						
$r_{1.2}$	673 K	$1.58 \cdot 10^{-2}$	$7.01 \cdot 10^{-2}$	$2.78 \cdot 10^{-2}$	$7.01 \cdot 10^{-2}$	$1.73 \cdot 10^{-2}$
	773 K	$5.85 \cdot 10^{-1}$	$2.09 \cdot 10^{-2}$	1.44	$2.25 \cdot 10^{-2}$	$4.65 \cdot 10^{-1}$
$k_{1.2}$	673 K	$1.69 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$	$2.88 \cdot 10^{-2}$	$1.22 \cdot 10^{-1}$	$1.93 \cdot 10^{-2}$
	773 K	1.43	9.54	2.25	9.53	1.51
$r_{1.3}$	673 K	$5.79 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-2}$	$1.43 \cdot 10^{-9}$	$3.71 \cdot 10^{-3}$	$4.33 \cdot 10^{-5}$
	773 K	$4.54 \cdot 10^{-1}$	$2.28 \cdot 10^{-2}$	$9.47 \cdot 10^{-6}$	$2.01 \cdot 10^{-2}$	$1.07 \cdot 10^{-1}$
$k'_{-1.3}$	673 K	6.30	$3.81 \cdot 10$	$3.20 \cdot 10^{-5}$	$5.96 \cdot 10^{-13}$	$3.20 \cdot 10^{-1}$
	773 K	$1.68 \cdot 10^3$	$9.62 \cdot 10^3$	$4.20 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-8}$	$4.20 \cdot 10^2$
$r_{1.4}$	673 K	$3.98 \cdot 10^{-15}$	$9.93 \cdot 10^{-13}$	$4.08 \cdot 10^{-16}$	$9.95 \cdot 10^{-13}$	$1.42 \cdot 10^{-14}$
	773 K	$9.88 \cdot 10^{-11}$	$4.44 \cdot 10^{-10}$	$1.42 \cdot 10^{-11}$	$4.63 \cdot 10^{-10}$	$1.90 \cdot 10^{-10}$
$k'_{-1.4}$	673 K	$6.16 \cdot 10^{-6}$				
	773 K	$4.29 \cdot 10^{-4}$				
Химические свойства катализаторов						
$100r_{1.1}/(r_{1.1} + r_{1.2})$	673 K	99	99	95	99	99
	773 K	92	92	76	92	94
$100k_{1.1}/(k_{1.1} + k_{1.2})$	673 K	99	99	95	99	99
	773 K	92	92	76	92	94
$\alpha_{\text{расч}}^{**}, \%$	673 K	7	42	3	42	10
	773 K	59	100	36	100	69
$S_{\text{расч}}^{**}, \%$	673 K	99	99	95	99	99
	773 K	89	88	76	89	93
$\alpha_{\text{эксп}}, \%$	673 K	9	40	3	50	10
	773 K	46	100	27	100	69
$S_{\text{эксп}}^{**}, \%$	673 K	99	99	99	99	99
	773 K	87	88	54	93	93

* Размерность r_i и k_i – с^{-1} .

** Расчет напрямую по модели.

Сопоставление расчетных и экспериментальных данных для процесса дегидрирования метилбутенов представлено на рис. 3, 4. На рис. 5 сопоставлены селективность и конверсия метилбутенов, достигаемые в дегидрировании метилбутенов при 833 и 893 К в присутствии катализаторов Fe-K-Ce, которые подвергались термообработке при 923 и 1073 К.

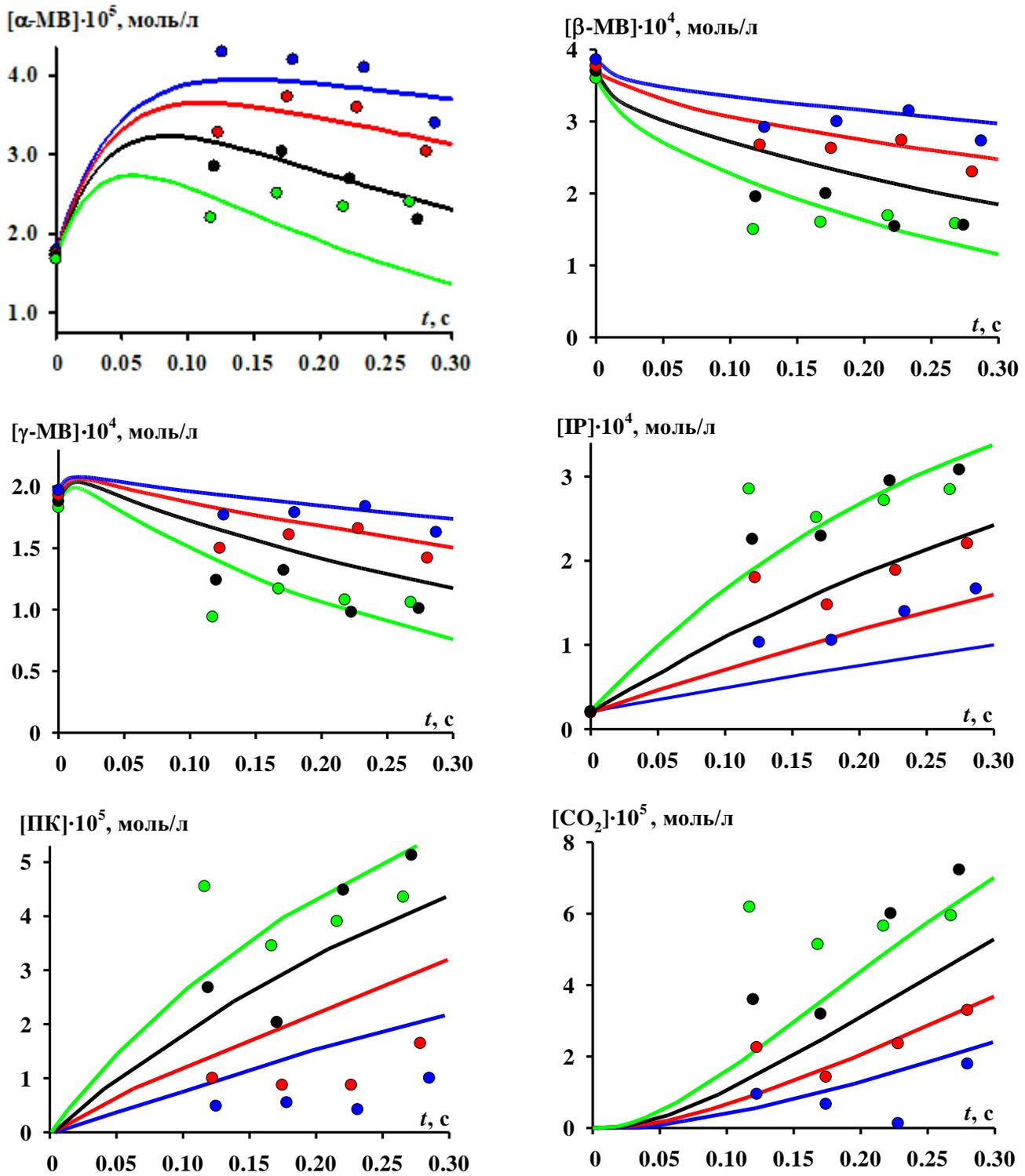


Рис. 3. Временные зависимости концентраций компонентов реакционной смеси при различных температурах дегидрирования метилбутенов на выходе из реактора (термообработка катализатора Fe-K-Ce при 923 К; точки – эксперимент, линии – расчет по модели; цвет точек и линий отражает температуру процесса: синий – 833 К, красный – 853 К, черный – 873 К, зеленый – 893 К)

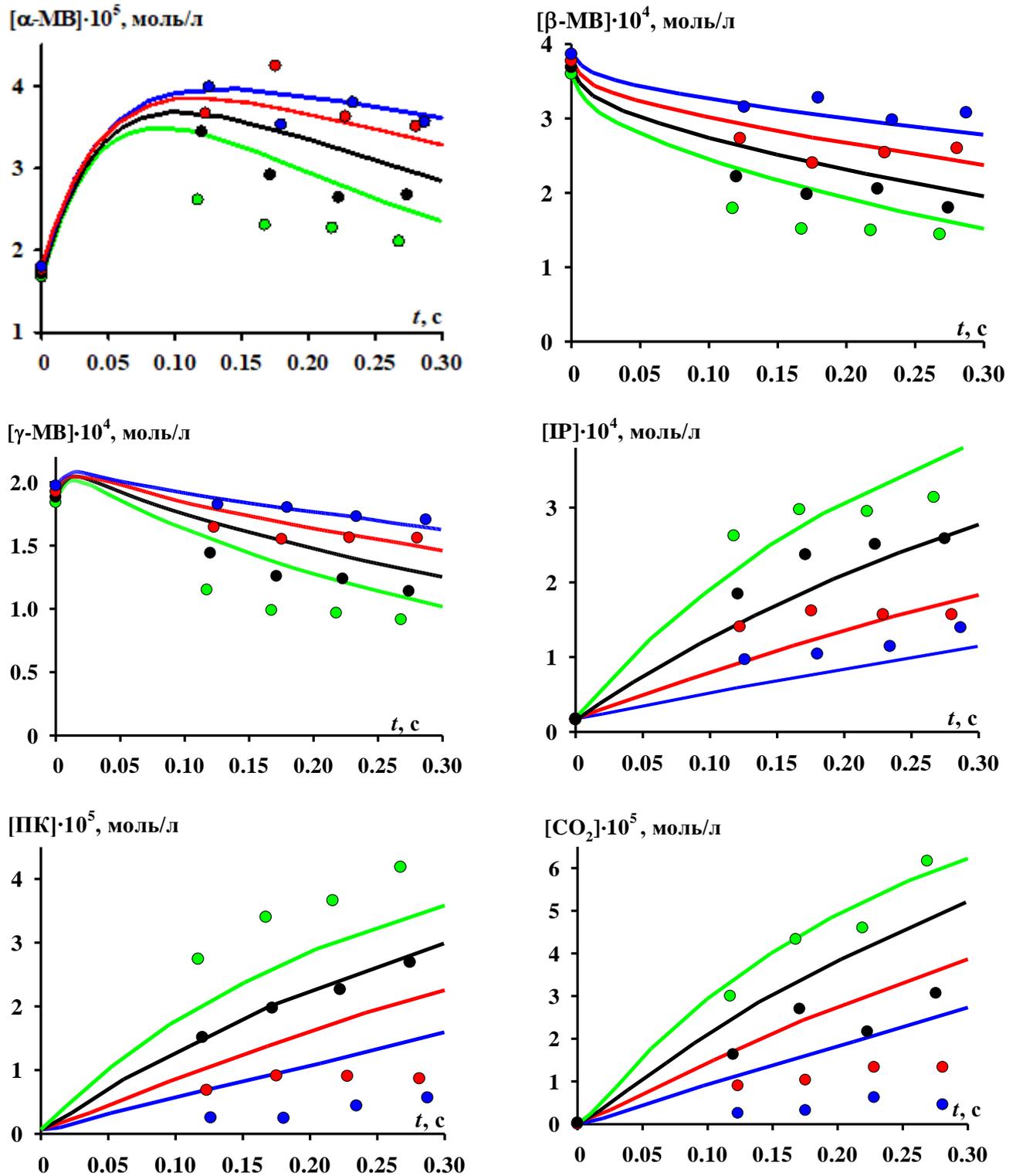


Рис. 4. Временные зависимости концентраций компонентов реакционной смеси при различных температурах дегидрирования метилбутенов на выходе из реактора (термообработка катализатора Fe-K-Ce при 1073 К; точки – эксперимент, линии – расчет по модели; цвет точек и линий отражает температуру процесса: синий – 833, красный – 853, черный – 873, зеленый – 893 К)

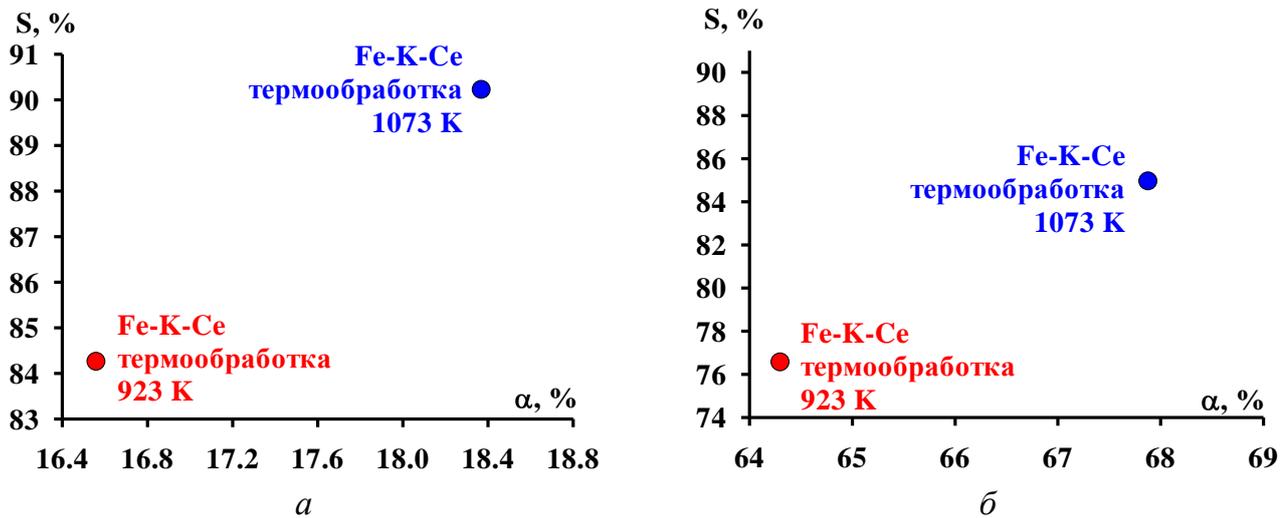


Рис. 5. Селективность и конверсия в дегидрировании метилбутенов при температурах процесса 833 (а) и 893 (б) К (расчет по модели)

Для объяснения закономерностей, отраженных на рис. 5, использовали значения скоростей реакций процесса дегидрирования метилбутенов, рассчитанные с помощью кинетической модели (табл. 6). По полученным значениям скоростей реакций могут быть сформулированы следующие выводы:

1) $r_{\text{II.4}} \approx r_{-\text{II.4}}$, $r_{\text{II.5}} \approx r_{-\text{II.5}}$, $r_{\text{II.6}} \approx r_{-\text{II.6}}$ – в реакциях изомеризации метилбутенов (II.4)-(II.6) достигается химическое равновесие, то есть обратимые реакции (II.4)-(II.6) не должны влиять на скорость процесса дегидрирования метилбутенов;

2) $r_{\text{II.2}} > r_{\text{II.1}} \approx r_{\text{II.3}} \gg r_{-\text{II.1}} \approx r_{-\text{II.2}} \approx r_{-\text{II.3}}$ – химическое равновесие в целевых реакциях (II.1)-(II.3) не достигается, преобладают прямые реакции, то есть влиянием обратных реакций в обратимых реакциях (II.1)-(II.3) на скорость процесса дегидрирования метилбутенов можно пренебречь;

3) $r_{\text{II.1}}$, $r_{\text{II.2}}$, $r_{\text{II.3}}$, $r_{\text{II.9}} \gg r_{\text{II.8}} \gg r_{\text{II.7}}$ – скорость процесса дегидрирования метилбутенов и конверсия метилбутенов определяются скоростями прямых реакций в целевых реакциях (II.1)-(II.3) и скоростью реакции крекинга (II.9), а селективность определяется соотношением

$$(r_{\text{II.1}} + r_{\text{II.2}} + r_{\text{II.3}})/(r_{\text{II.1}} + r_{\text{II.2}} + r_{\text{II.3}} + r_{\text{II.9}});$$

4) $r_{\text{II.11}} \gg r_{\text{II.9}} \gg r_{\text{II.8}} \gg r_{\text{II.7}} \gg r_{\text{II.10}}$ – образующийся кокс сразу разлагается.

Таблица 6. Скорости (r) реакций процесса дегидрирования метилбутен-2 в сопоставлении с конверсией метилбутен-2 и селективностью

Параметр*	Значение при 833 К		Значение при 893 К	
	Fe-K-Ce 923 К**	Fe-K-Ce 1073 К	Fe-K-Ce 923 К	Fe-K-Ce 1073 К
Целевые реакции				
$r_{II.1}$	$6.06 \cdot 10^{-5}$	$2.09 \cdot 10^{-5}$	$1.41 \cdot 10^{-4}$	$5.57 \cdot 10^{-5}$
$r_{-II.1}$	$7.57 \cdot 10^{-10}$	$3.57 \cdot 10^{-10}$	$3.42 \cdot 10^{-8}$	$1.35 \cdot 10^{-8}$
$r_{II.2}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$	$3.39 \cdot 10^{-4}$	$4.32 \cdot 10^{-4}$
$r_{-II.2}$	$5.47 \cdot 10^{-10}$	$8.00 \cdot 10^{-10}$	$2.54 \cdot 10^{-8}$	$3.06 \cdot 10^{-8}$
$r_{II.3}$	$6.02 \cdot 10^{-5}$	$7.97 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-4}$	$2.01 \cdot 10^{-4}$
$r_{-II.3}$	$6.80 \cdot 10^{-10}$	$8.06 \cdot 10^{-10}$	$3.09 \cdot 10^{-8}$	$3.08 \cdot 10^{-8}$
Изомеризация				
$r_{II.4}$	$3.61 \cdot 10^{-4}$	$3.73 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$
$r_{-II.4}$	$3.81 \cdot 10^{-4}$	$3.71 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-4}$
$r_{II.5}$	$3.61 \cdot 10^{-4}$	$3.73 \cdot 10^{-4}$	$1.26 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-4}$
$r_{-II.5}$	$3.79 \cdot 10^{-4}$	$3.71 \cdot 10^{-4}$	$1.72 \cdot 10^{-4}$	$1.51 \cdot 10^{-4}$
$r_{II.6}$	$1.38 \cdot 10^{-2}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$6.02 \cdot 10^{-3}$	$5.26 \cdot 10^{-3}$
$r_{-II.6}$	$1.37 \cdot 10^{-2}$	$1.34 \cdot 10^{-2}$	$5.96 \cdot 10^{-3}$	$5.26 \cdot 10^{-3}$
Крекинг				
$r_{II.7}$	$8.62 \cdot 10^{-13}$	$3.29 \cdot 10^{-13}$	$2.41 \cdot 10^{-12}$	$1.19 \cdot 10^{-12}$
$r_{II.8}$	$9.86 \cdot 10^{-8}$	$5.98 \cdot 10^{-8}$	$2.60 \cdot 10^{-8}$	$1.43 \cdot 10^{-7}$
$r_{II.9}$	$7.28 \cdot 10^{-5}$	$5.19 \cdot 10^{-5}$	$1.20 \cdot 10^{-4}$	$7.41 \cdot 10^{-5}$
$r_{II.10}$	$7.89 \cdot 10^{-20}$	$8.89 \cdot 10^{-20}$	$5.94 \cdot 10^{-18}$	$6.37 \cdot 10^{-18}$
Разложение кокса				
$r_{II.11}$	$1.09 \cdot 10^{-4}$	$8.27 \cdot 10^{-5}$	$2.48 \cdot 10^{-4}$	$1.19 \cdot 10^{-4}$
Химические свойства катализаторов				
$r_{II.1} + r_{II.2} + r_{II.3} + r_{II.9}$	$3.20 \cdot 10^{-4}$	$3.46 \cdot 10^{-4}$	$7.76 \cdot 10^{-4}$	$7.63 \cdot 10^{-4}$
$100(r_{II.1} + r_{II.2} + r_{II.3}) / (r_{II.1} + r_{II.2} + r_{II.3} + r_{II.9})$	84	90	73	85
$\alpha_{расч}^{***}, \%$	17	18	64	68
$S_{расч}^{***}, \%$	84	90	77	85
$\alpha_{эксп}, \%$	19	17	54	56
$S_{эксп}, \%$	90	94	82	86

* Размерность r_i – л/(моль·с).

** Температура термообработки катализатора.

*** Расчет напрямую по модели.

Далее для реакций, влияющих на конверсии реагентов и селективность (это реакции (I.1) и (I.2) процесса дегидрирования этилбензола и реакции (II.1)-(II.3), (II.7)-(II.9) процесса дегидрирования метилбутен-2), выразили в явном виде предэкспоненциальный множитель и энергию активации (значения см. в табл. 7), сопоставив принятое в настоящей работе уравнение $k_i = k_{i0} T^{n_i} \exp(-B_i T^{m_i})$ с классическим уравнением Аррениуса

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right):$$

$$A_i = k_{i0} T^{n_i}, \quad E_i = B_i R T^{1+m_i}.$$

Таблица 7. Предэкспоненциальные множители и энергии активации реакций (I.1) и (I.2) процесса дегидрирования этилбензола при 773 К и реакций (II.1)-(II.3), (II.7)-(II.9) процесса дегидрирования метилбутенов при 893 К

Дегидрирование этилбензола						Дегидрирование метилбутенов		
Параметр*	Fe	Fe-K	Fe-Ce	Fe-K-Ce	BASF S6-32E	Fe-K-Ce 923 К**	Fe-K-Ce 1073 К	Параметр
Целевые реакции								
$A_{I.1}$	$3.7 \cdot 10^9$	$6.1 \cdot 10^9$	$7.7 \cdot 10^8$	$6.1 \cdot 10^9$	$1.9 \cdot 10^9$	$4.4 \cdot 10^{13}$	$1.11 \cdot 10^{13}$	$A_{II.1}$
						$2.3 \cdot 10^{13}$	$1.56 \cdot 10^{13}$	$A_{II.2}$
						$1.1 \cdot 10^{13}$	$1.08 \cdot 10^{13}$	$A_{II.3}$
$E_{I.1}$	123	115	119	115	117	216	210	$E_{II.1}$
						221	212	$E_{II.2}$
						217	213	$E_{II.3}$
Крекинг								
$A_{I.2}$	$1.7 \cdot 10^{14}$	$6.8 \cdot 10^{14}$	$1.6 \cdot 10^{14}$	$6.8 \cdot 10^{14}$	$1.1 \cdot 10^{14}$	$1.73 \cdot 10^6$	$1.73 \cdot 10^6$	$A_{II.7}$
						$1.38 \cdot 10^9$	$1.38 \cdot 10^9$	$A_{II.8}$
						$1.85 \cdot 10^7$	$1.85 \cdot 10^7$	$A_{II.9}$
$E_{I.2}$	208	205	205	205	205	223	228	$E_{II.7}$
						206	205	$E_{II.8}$
						211	213	$E_{II.9}$

* Размерности: $A_i - c^{-1}$, $E_i - \text{кДж/моль}$.

** Температура термообработки катализатора.

В случае процесса дегидрирования этилбензола предэкспоненциальные множители и энергии активации для всех катализаторов, содержащих в составе соединение калия (Fe-K, Fe-K-Ce), одни и те же как для целевой (прямой) реакции (I.1), так и для реакции крекинга этилбензола (I.2) – см. табл. 7. Это говорит о том, что в этом процессе вклад соединений церия на химические свойства железооксидного катализатора незначителен.

Для целевых (прямых) реакций дегидрирования метилбутенов (II.1)-(II.3) энергии активации для катализаторов различного фазового состава примерно одни и те же (табл. 7). Это говорит о том, что формирование фазы полиферрита калия $K_2Fe_{22}O_{34}$ при термообработке катализатора не приводит к образованию новых активных центров.

Полученные в настоящей работе значения (при 773 К) констант скоростей целевой (прямой) реакции (I.1) и реакции крекинга этилбензола (I.2) согласуются с таковыми для промышленного железооксидного катализатора BASF S6-32E.

Следует отметить, что значения энергий активации реакции крекинга этилбензола (I.2) примерно в 2 раза больше значений энергий активации целевой (прямой) реакции (I.1), то есть реакция крекинга будет сильнее реагировать на изменение температуры.

Полученные в настоящей работе значения энергий активации целевых (прямых) реакций (II.1)-(II.3) и реакций крекинга (II.7)-(II.9) примерно одинаковы (в среднем 200 кДж/моль, см. табл. 7), то есть на изменение температуры обе группы реакций будут реагировать одинаково.

Значения энергий активации целевой (прямой) реакции (I.1) процесса дегидрирования этилбензола меньше значений энергии активации целевых (прямых) реакций (II.1)-(II.3) процесса дегидрирования метилбутенов примерно в два раза (см. табл. 7). Такое различие можно объяснить тем, что бензольное кольцо молекулы этилбензола оттягивает на себя электронную плотность, тем самым понижая энергию связи углерод-водород у вторичного атома углерода в боковой цепи молекулы этилбензола. Двойная связь в молекулах метилбутенов тоже оттягивает на себя электронную плотность, но ее влияние на энергию

связи углерод–водород у вторичного атома углерода в молекулах метилбутенов меньше, чем у бензольного кольца в молекуле этилбензола.

3.3 Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа

Конверсия этилбензола (которую приняли в качестве характеристики активности катализаторов) в процессе дегидрирования этилбензола определяется константой скорости прямой реакции в обратимой реакции (I.1). Значения константы $k_{1.1}$ для различных железооксидных катализаторов при 773 К формируют следующий ряд по убыванию:

$$1.11 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1} (\text{Fe-K}, \text{Fe-K-Ce}) > 1.68 \cdot 10 \text{ с}^{-1} (\text{Fe}) \approx 7.07 \text{ с}^{-1} (\text{Fe-Ce}).$$

Расположение катализаторов в этом ряду можно объяснить различием в работе выхода электрона у соответствующих металлов. Значения этой работы убывают в ряду:

$$4.67 \text{ эВ} (\text{Fe}) \approx 4.53 \text{ эВ} (\text{Ce}) > 2.29 \text{ эВ} (\text{K}).$$

Из сопоставления этих двух рядов видно, что катализаторы, содержащие калий, имеют наибольшую активность в целевой (прямой) реакции (I.1) и меньшее среднее значение энергии выхода электронов у металлов, входящих в состав катализаторов (Fe и K), чем работа выхода электрона у железа в чистом железооксидном катализаторе. По-видимому, влияние церия Ce на активность катализатора является несущественным из-за очень низкого содержания соединений этого металла в составах катализаторов ($\approx 4\%$ масс.) по сравнению с моноферритом калия KFeO_2 ($\approx 22\%$ масс.) и гематитом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\geq 64.3\%$ масс.).

Такую корреляцию между активностями железооксидных катализаторов и работами выхода электрона у различных металлов можно объяснить следующим образом. Каталитически активный центр Fe^{3+} железооксидного катализатора в целевой реакции процесса дегидрирования этилбензола восстанавливается до Fe^{2+} (рис. 6). Восстановление происходит в результате хемосорбции водорода на катализаторе. В результате последующей десорбции водорода с поверхности катализатора ион Fe^{2+} окисляется до иона Fe^{3+} . То есть реакция протекает через стадии передачи электрона с атомом водорода от этилбензола к железооксидному катализатору и выхода электрона от железооксидного катализатора с молекулой водорода.

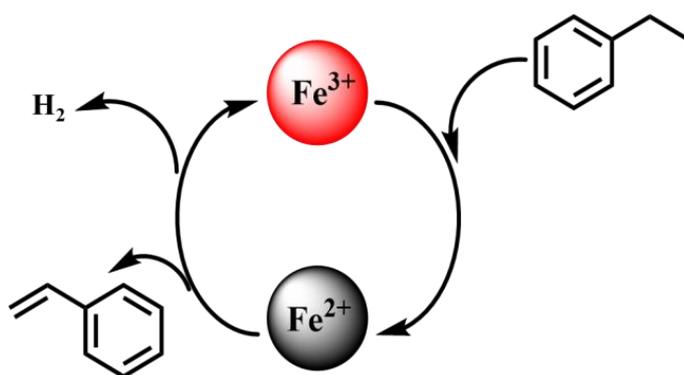


Рис. 6. Каталитический цикл целевой реакции в процессе дегидрирования этилбензола

Электронная теория гетерогенного катализа предполагает, что катализатор имеет свободные или слабосвязанные электроны, которые обеспечивают свободные валентности на его поверхности. Эти электроны участвуют в хемосорбции реагентов, образуя промежуточные соединения, которые способствуют протеканию реакции. Работа выхода электрона является важным фактором в электронной теории гетерогенного катализа, поскольку она влияет на электронные взаимодействия между катализатором и реагентами, что определяет

скорость и направление реакции. Снижение работы выхода электрона увеличивает скорость реакций, в которых электрон покидает атом металла катализатора и уменьшает скорость реакций, в которых электрон присоединяется к этим атомам металлов. В итоге можно предположить, что лимитирующей стадией этого двухстадийного каталитического цикла

является выход электрона от железооксидного катализатора с молекулой водорода, поскольку увеличение скорости этой стадии способствует увеличению скорости всего процесса в целом.

В процессе дегидрирования метилбутонов катализатор Fe-K-Ce, термообработанный при температуре 1073 К, обеспечивает более высокие значения конверсии метилбутонов и селективность по сравнению с катализатором, термообработанным при 923 К (табл. 8). Это может быть связано с большим количеством активных центров на поверхностях кристаллов катализатора.

Таблица 8. Фазовый состав железооксидных катализаторов, конверсия метилбутонов и селективность в процессе дегидрирования метилбутонов

Катализатор	Фазовый состав, % масс.	$\alpha_{\text{эксп}}$ при 833 К, %	$S_{\text{эксп}}$ при 833 К, %	$\alpha_{\text{эксп}}$ при 893 К, %	$S_{\text{эксп}}$ при 893 К, %
Fe-K-Ce 923 К*	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 50.4 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 12.3 CeO_2 – 15.7 KFeO_2 – 20.7 K_2CO_3 – 0.9	19	90	54	82
Fe-K-Ce 1073 К	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – 3.9, CeO_2 – 14.0, $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ – 50.1, KFeO_2 – 31.6, K_2CO_3 – 0.4	17	94	56	86

* Температура термообработки катализатора.

Поверхности кристаллических тел сформированы различными кристаллографическими плоскостями, обладающими характерным расположением атомов. На поверхностях кристаллов металлов встречаются дефекты, например ступеньки, где атомы металла имеют более низкие координационные числа. Эти координационно ненасыщенные места обладают максимальной реакционной способностью и потенциально могут являться активными центрами (или их предшественниками) катализаторов. Все кристаллы содержат дефекты, но чем выше температура, при которой происходит изменение кристаллической структуры, тем больше будет в кристалле дефектов. Катализатор Fe-K-Ce, термообработанный при температуре 1073 К, может обладать большим количеством дефектов на поверхностях кристаллов катализатора по сравнению с катализатором, термообработанным при температуре 923 К.

Работа выхода электрона чувствительна к дефектам структуры поверхности (наличие на плотноупакованной грани неупорядоченно расположенных атомов уменьшает ее) и к поверхностным примесям (электроотрицательные примеси обычно повышают работу выхода, электроположительные – понижают). Полиферрит калия $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ имеет более плотноупакованную кристаллическую решетку, чем моноферрит калия KFeO_2 . Плотноупакованная кристаллическая решетка снижает работу выхода электрона.

В полиферрите калия $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$ протекает диффузия калия в плоскости ионной проводимости, что приводит к частичной сегрегации калия на внешней поверхности частицы полиферрита калия $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$. Калий является электроположительным компонентом, расположенным на поверхности полиферрита калия $\text{K}_2\text{Fe}_{22}\text{O}_{34}$, что также снижает работу выхода электрона. Снижение работы выхода электрона увеличивает скорость реакций, в которых электрон покидает атом металла катализатора, и уменьшает скорость реакций, в которых электрон присоединяется к этим атомам металла. Тогда можно предположить, что лимитирующей стадией двухстадийного каталитического цикла в

целевых реакциях процесса дегидрирования метилбутонов так же, как и в целевой реакции процесса дегидрирования этилбензола, является выход электрона от железооксидного катализатора с молекулой водорода, поскольку увеличение скорости этой стадии способствует увеличению скорости всего процесса в целом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования сформулированы следующие выводы.

1. В гомогенном приближении построены и параметризованы по экспериментальным данным кинетические модели гетерогенно-каталитических процессов дегидрирования этилбензола и метилбутонов (смеси изомеров – 3-метилбутен-1, 2-метилбутен-1, 2-метилбутен-2) в присутствии железооксидных катализаторов различного фазового состава. Модели представляют собой системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих по закону действующих масс скорости временных изменений концентраций всех компонентов реакционной смеси. В модель дегидрирования этилбензола закладывали схему, состоящую из целевой обратимой реакции дегидрирования этилбензола, реакции крекинга этилбензола и реакций крекинга этилбензола и стирола с участием водорода. В модель дегидрирования метилбутонов закладывали схему, состоящую из целевых обратимых реакций дегидрирования метилбутонов, обратимых реакций изомеризации метилбутонов, реакций крекинга метилбутонов и изопрена, реакции разложения кокса с участием воды. Все реакции полагали каталитическими. Проведена параметризация моделей по экспериментальным данным: в результате решения обратной кинетической задачи найдены физически обоснованные значения параметров модели. Показано, что модели на основе закладываемых в них схем реакций описывают экспериментальные данные по кинетике процессов в пределах погрешности экспериментальных данных 20%.

2. При анализе процессов дегидрирования этилбензола и метилбутонов в аспекте кинетического моделирования показано:

- целевая (прямая) реакция в обратимой реакции дегидрирования этилбензола определяет скорость процесса дегидрирования этилбензола и конверсию этилбензола; целевая (прямая) реакция в обратимой реакции дегидрирования этилбензола и реакция крекинга этилбензола до бензола и этилена в процессе дегидрирования этилбензола являются ключевыми в отношении селективности;

- целевые (прямые) реакции в обратимых реакциях дегидрирования метилбутонов и реакция крекинга 2-метилбутена-1 являются ключевыми в отношении скорости процесса дегидрирования метилбутонов, конверсии метилбутонов и селективности;

- найденные значения кинетических параметров (предэкспоненциальных множителей и энергий активации в температурных аррениусовских зависимостях констант скоростей реакций) для реакций, которые являются ключевыми в отношении конверсий этилбензола и метилбутонов и селективностей, согласуются со значениями, характерными для мономолекулярных реакций;

3. При анализе процессов дегидрирования этилбензола и метилбутонов в аспекте электронной теории гетерогенного катализа показано:

- ряд активностей железооксидных катализаторов различного фазового состава в процессе дегидрирования этилбензола имеет отрицательную корреляцию со значениями энергий выхода электрона из металлов;

- лимитирующей стадией каталитического цикла целевой реакции процесса дегидрирования этилбензола является выход электрона от железооксидного катализатора с молекулой водорода;

- в процессе дегидрирования метилбутенов железоксидный катализатор, термообработанный при температуре 1073 К, обеспечивает более высокие значения конверсии метилбутенов и селективность по сравнению с катализатором, термообработанным при 923 К, поскольку в первом случае катализатор в качестве основного компонента содержит более плотноупакованный полиферрит калия, а во втором – менее плотноупакованный моноферрит калия, причем более плотная упаковка обеспечивает снижение работы выхода электрона и ускоряет десорбцию молекулы водорода с поверхности катализатора и способствует увеличению скорости процесса.

Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации: решение задач, связанных с переносом установленных в диссертации кинетических закономерностей процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов на промышленный масштаб с помощью технологического моделирования.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций

1. **Бочков, М.А.** Дегидрирование этилбензола в присутствии железоксидных катализаторов, промотированных калием, церием и молибденом: кинетическое моделирование / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, А.П. Андреев, М.Г. Казанская, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, О.Д. Бочкова, А.А. Муллахметов, Х.Э. Харлампики // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, №4. – С. 28-35. (К2)

2. **Бочков, М.А.** Влияние фазового состава и условий термообработки железоксидного катализатора на его химические свойства в процессе дегидрирования метилбутенов / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, А.П. Андреев, Д.А. Шиян, М.Г. Казанская, Т.Л. Пучкова, С.Н. Тунцева, О.Д. Бочкова, Х.Э. Харлампики // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, №4. – С. 41-46. (К2)

3. **Бочков, М.А.** Каталитическая активность соединений железа, ванадия и молибдена в процессе синтеза изопрена / М.А. Бочков, О.И. Ахмеров, Х.Э. Харлампики // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15, №20. – С. 38-39.

Тезисы докладов на международных и всероссийских конференциях:

1. Андреев, А.П. Кинетический анализ каталитического процесса синтеза изопрена – мономера синтетического изопренового каучука / А.П. Андреев, **М.А. Бочков**, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Х.Э. Харлампики // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 23-26 сентября 2024 г.): сб. мат-в. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 188-190.

2. **Бочков, М.А.** Кинетические закономерности процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов на железоксидных катализаторах / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, А.П. Андреев, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Х.Э. Харлампики // IV Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов «Актуальные проблемы науки о полимерах» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 23-26 сентября 2024 г.): сб. мат-в. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 191-193.

3. **Бочков, М.А.** Моделирование дегидрирования метилбутенов / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, А.П. Андреев, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, М.Г. Казанская, Х.Э. Харлампиди // Всероссийская молодежная научная конференция «Актуальные проблемы биологии, экологии и химии» (Ярославль, Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 18 апреля 2024 г.): сб. тез. докл. – Ярославль: ЯрГУ, 2024. – С. 21.

4. **Бочков, М.А.** Ферриты калия: катализ дегидрирования метилбутенов / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, А.П. Андреев, М.Г. Казанская, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, Х.Э. Харлампиди // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение-2024) (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 28-29 марта 2024 г.): сб. мат-в. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 198-200.

5. **Бочков, М.А.** Железооксидные катализаторы, промотированные соединениями калия, церия и молибдена, в дегидрировании этилбензола / М.А. Бочков, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, С.Н. Тунцева, Т.Л. Пучкова, М.Г. Казанская, А.П. Андреев, Х.Э. Харлампиди // II Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение – 2024) (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 28-29 марта 2024 г.): сб. мат-в. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2024. – С. 231-233.

6. Муллахметов, А.А. Кинетическое моделирование дегидрирования этилбензола / А.А. Муллахметов, М.Г. Казанская, **М.А. Бочков**, Н.В. Улитин, К.А. Терещенко, Д.А. Шиян, Я.Л. Люлинская, Х.Э. Харлампиди // XIII Международная молодежная научно-практическая конференция «Математическое моделирование процессов и систем» (Стерлитамак, Стерлитамакский филиал Уфимского университета науки и технологий, 16-18 ноября 2023 г.): сб. мат-в. – Стерлитамак: РИС Стерлитамакского филиала УУНиТ, 2023. – С. 270-275.

7. **Бочков, М.А.** Влияние условий активации на свойства промотированных церием и калием железооксидных катализаторов в процессе дегидрирования метилбутенов / М.А. Бочков, А.А. Шинкарев (мл), Х.Э. Харлампиди // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 20-25 сентября 2021 г.): сб. тез. докл. – Новосибирск: Издательский отдел Института катализа СО РАН, 2021. – С. 84-85.

8. **Бочков, М.А.** Синтез и свойства оксидов железа, промотированных калием и церием, в реакциях дегидрирования изоамиленов до изопрена / М.А. Бочков, А.А. Шинкарев, Х.Э. Харлампиди // Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 23-27 ноября 2020 г.): сб. мат-в: Т. 2. – М.: Центр научно-технических решений (АНО ЦНТР), 2020. – С. 280-287.