

УТВЕРЖДАЮ
Ректор Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
образования «Ивановский государственный
химико-технологический университет»
доктор технических наук
Гордина Н. Е.
14 июня 2025 г.



Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Бочкова Михаила Александровича на тему
«Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте
кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного
катализа» на соискание учёной степени кандидата химических наук
по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

1. Актуальность темы диссертационной работы

Процессы дегидрирования углеводородов, такие как дегидрирование этилбензола и метилбутенов, являются ключевыми стадиями в промышленном производстве стирола и изопрена – важнейших мономеров для синтетических полимеров. Устойчивый рост спроса на стирол и изопрен требует повышения эффективности процессов их получения, что, в свою очередь, обуславливает необходимость детального изучения их механизма, создания надёжных кинетических моделей и обоснования выбора катализаторов с точки зрения фундаментальной теории катализа.

Работа Бочкова М.А. направлена на решение именно этих задач и имеет высокую практическую значимость. Интеграция подходов кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа позволяет не только углубить понимание механизмов реакций, но и создать предиктивные модели, пригодные для технологического проектирования. Таким образом, тема диссертационной работы является безусловно актуальной.

2. Научная новизна

Впервые в гомогенном приближении построены и параметризованы по экспериментальным данным кинетические модели процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов на железооксидных катализаторах различного фазового состава. Установлены лимитирующие стадии каталитических циклов, ключевые реакции, определяющие конверсию и селективность, и корреляции между активностью катализаторов и электронными свойствами их фаз (работа выхода электрона). Эти результаты интерпретированы в рамках электронной теории гетерогенного катализа, что придаёт работе фундаментальную значимость и делает её оригинальной по научному содержанию.

3. Теоретическая и практическая значимость

Теоретическая значимость диссертации заключается в развитии подходов к построению кинетических моделей гетерогенно-каталитических процессов с использованием современных вычислительных методов и в интерпретации механизмов катализа с позиций электронной теории. Практическая значимость заключается в возможности применения разработанных моделей в универсальных программных комплексах технологического моделирования для расчёта и оптимизации промышленных процессов дегидрирования.

4. Содержание и структура диссертационной работы

Диссертация изложена на 108 страницах и включает введение, три главы, заключение, список литературы из 137 источников, содержит 12 рисунков и 17 таблиц.

Во введении обоснована актуальность выполненного исследования, сформулированы цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая

значимость работы. Также описана структура диссертации и приведены сведения об апробации и публикациях по теме.

Первая глава представляет собой подробный аналитический обзор литературы по дегидрированию этилбензола и метилбуленов, включая основные промышленные технологии, катализаторы, используемые для проведения реакций, и современные представления о механизме их протекания. Рассматриваются принципы построения кинетических моделей и аспекты электронной теории катализа, применяемые для описания взаимодействия реагентов с активной поверхностью катализаторов. Также в этой главе рассматриваются существующие кинетические модели дегидрирования этилбензола и метилбуленов.

Во второй главе приведены экспериментальные методики, применённые при исследовании. Описаны условия синтеза катализаторов, их фазовый состав и физико-химические характеристики, определённые с использованием рентгенофазового и термического анализа. Описаны установки по дегидрированию этилбензола и метилбуленов. Показаны преимущества использования экспериментальной установки, совмещённой с хроматографом.

Третья глава содержит результаты численного моделирования и их интерпретацию. Модели представляют собой системы нелинейных дифференциальных уравнений, описывающих по закону действующих масс скорости временных изменений концентраций всех компонентов реакционной смеси. В этой части диссертации рассмотрены основные кинетические закономерности, установлены лимитирующие стадии для обоих процессов дегидрирования и определены значения констант элементарных стадий, обеспечивающие наилучшее согласование с экспериментом. Достоинством главы является комплексный подход к анализу результатов: от сопоставления с литературными данными до обоснования предложенного механизма с позиции электронной теории. Также в данной главе обсуждаются перспективы масштабирования предложенной модели на реальные промышленные

условия. Решение обратной кинетической задачи позволяет применять модель для анализа и прогнозирования параметров процесса дегидрирования. Указано, что такая кинетическая модель в дальнейшем может быть модифицирована до макрокинетической модели, способной описать каталитический процесс в реальном реакторе, или встроена в модель химико-технологического процесса.

В заключении содержатся основные выводы и обобщения по работе.

5. Достоверность и апробация

Достоверность результатов подтверждена применением общепринятых современных экспериментальных и теоретических методов, а также согласованием результатов моделирования с экспериментальными данными. Апробация результатов выполнена на ряде авторитетных конференций, включая РОСКАТАЛИЗ и междисциплинарные форумы. Всего 8 работ в сборниках конференций. По теме диссертации также опубликовано 3 статьи в рецензируемых ВАК изданиях.

6. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты и выводы работы могут быть рекомендованы к использованию в организациях, где проводятся экспериментальные и теоретические исследования гетерогенно-каталитических процессов, и в частности, процессов дегидрирования углеводородов. Среди этих организаций такие университеты, как Ивановский государственный химико-технологический университет (г. Иваново), Казанский (Приволжский) федеральный университет (г. Казань), Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева (г. Кемерово) Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), Уфимский университет науки и технологий, такие институты РАН, как

Уфимский институт химии, 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), Институт нефтехимии и катализа (г. Уфа), такие промышленные предприятия, как ПАО «Нижнекамскнефтехим», ПАО «Казаньоргсинтез». Результаты диссертации обладают значимостью для промышленных предприятий (для производств стирола и изопрена) в связи с тем, что кинетические модели дегидрирования этилбензола и метилбутенов могут быть встроены как кинетические модули в модели химико-технологических процессов. С помощью моделей химико-технологических процессов могут быть оптимизированы режимы существующих промышленных процессов дегидрирования этилбензола или метилбутенов.

Результаты диссертации могут использоваться в базовых университетских дисциплинах по кинетике, катализу, физической и органической химии и специализированных дисциплинах по кинетике химических процессов (в том числе, по кинетическому моделированию), промышленным каталитическим процессам и принципиальному проектированию каталитических химико-технологических процессов при подготовке бакалавров, магистров, специалистов и аспирантов.

Замечания и вопросы по работе

1. В работе указано, что добавки кислорода в реакционную смесь позволяет регенерировать катализатор, переводя кокс в диоксид углерода. Может ли кислород приводить к окислению исходных компонентов? Фиксировались ли оксидные соединения в продуктах реакции? Учитывался ли данный процесс?
2. Как определялось содержание полиферрита калия $K_2Fe_{22}O_{34}$ в образце?
3. Название таблицы 5 на стр. 40 не соответствует её содержанию: в таблице приведены только условия проведения дегидрирования, без описания методов определения химического состава катализаторов. В тексте диссертации

некорректно используются термины: под методами определения химических свойств катализаторов ошибочно указываются условия проведения дегидрирования, например стр. 45, таблица 7, 8 и т.д.

4. Каким методом количественно определялся фазовый состав катализаторов, представленный в таблице 6 стр. 45 диссертации? Температура 873 К может быть недостаточной для формирования чистой фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, были ли примеси $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$? Температурная обработка проходила в токе воздуха?

5. В таблице 8 на стр. 48 не уточнено, по какому именно продукту приведена селективность.

6. При синтезе катализатора одна из стадий заключалась в осаждении гидроксида железа из водных растворов нитрата железа добавлением NaOH, как правило при синтезе катализаторов, носителей для катализаторов и адсорбентов, стараются избегать такого процесса из-за трудоёмкости очистки продукта от примесей натрия. Проводили ли элементный анализ катализатора или полупродуктов при синтезе катализатора? С учётом использования карбоната калия в качестве промотора, возникает вопрос: возможно ли было для осаждения гидроксида железа применять K_2CO_3 вместо NaOH?

7. Какие допущения были сделаны при создании модели?

8. С помощью какого программного инструмента решались прямые и обратные задачи кинетики? Какой численный метод решения дифференциальных уравнений применяли в работе?

9. Производились ли попытки оценить погрешность и значимость полученных констант? Например, по критерию Стьюдента. Оценивалась ли адекватность модели (критерий Фишера)?

10. В работе активно используется гомогенное приближение для моделирования гетерогенно-каталитических процессов. Какова точность такого приближения в условиях значительного градиента концентраций и температур на поверхности катализатора?

11. Представляется интересным предложенное автором использование электронной теории катализа для интерпретации лимитирующих стадий.

Возможно ли её дальнейшее применение для других процессов (например, окисления или гидрирования)?

12. В какой степени параметры, использованные в моделях, идентифицируемы (однозначно определимы) по предоставленным экспериментальным данным?

13. Встречаются повторы абзацев.

14. Для наглядности наличия и соотношения фаз следовало привести дифрактограммы.

Заключение

Сделанные замечания не снижают общего высокого уровня работы. Диссертация Бочкова М.А. соответствует паспорту специальности 1.4.14 Кинетика и катализ, в области исследования 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».

Диссертация Бочкова Максима Александровича на тему «Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутонов в аспекте кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа», представленная на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ, является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по экспериментальному изучению и математическому моделированию процессов дегидрирования этилбензола и метилбутонов на железоксидных катализаторах с различными промотирующими добавками. По своей актуальности, уровню выполнения, объёму, новизне, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа Бочкова М.А. соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых

степеней», утверждённого постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 (в действующей редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Соискатель Бочков Максим Александрович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Результаты диссертационной работы рассмотрены и обсуждены на расширенном заседании кафедры общей химической технологии с участием сотрудников кафедры физической химии и Лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», протокол заседания № 10 от 27 мая 2025 года.

3 июня 2025 года

Отзыв составил:

кандидат химических наук, специальность
02.00.04 – физическая химия,
старший научный сотрудник научно-
исследовательской лабораторией синтеза,
исследований и испытания каталитических
и адсорбционных систем для процессов
переработки углеводородного сырья
e-mail: afineevskii@yandex.ru
+7-920-672-71-45



Афинеевский Андрей Владимирович

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» 153000, г. Иваново, Шереметевский проспект, д. 7
Контактные телефоны: телефон: +7 (4932) 32-92-41; Факс: +7 (4932) 41-79-95
Адреса электронной почты: rector@isuct.ru

Подпись Афинеевский Андрей Владимирович Достоверно
Ученый секретарь ИХТУ



Вход. № 05-8470
« 10 » 06 2025 г.
подпись 