

ОТЗЫВ

официального оппонента Ильясова Ильдара Равилевича
на диссертацию Бочкова Максима Александровича

на тему: «Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа»

по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Актуальность темы диссертационного исследования

Процессы дегидрирования олефиновых и алкилароматических углеводородов являются крупнотоннажными промышленными процессами. Процессы дегидрирования эндотермичны и требуют для своего протекания высоких температур (580 – 650 °С), определяя высокую энергоемкость процесса. Реакция дегидрирования является обратимой и сопровождается увеличением объема вследствие выделения водорода, поэтому для смещения равновесия в сторону образования продукта необходимо проводить процесс при возможно более низких давлениях и уменьшать парциальное давление водорода. С целью подвода тепла в зону реакции и снижения парциального давления водорода процесс проводят в присутствии водяного пара. Другой его функцией является удаление с поверхности катализатора продуктов олигомеризации путем их газификации.

В качестве катализаторов в данных процессах используются железооксидные системы. Основным компонентом данных катализаторов является оксид железа, промотированный соединениями щелочных, щелочноземельных, переходных и редкоземельных металлов. Активными компонентами железооксидных систем в реакции дегидрирования являются ферриты калия, формирование которых закладывается на стадии приготовления и активации катализатора.

Выход целевых продуктов реакций процессов дегидрирования зависит от протекания прямой и обратной реакций дегидрирования метилбутенов и этилбензола, а также побочных реакций крекинга. Прогнозирование скоростей формирования целевых и побочных продуктов возможно с использованием кинетических моделей, построенных в результате решения обратных кинетических задач.

При кинетическом моделировании гетерогенно-каталитических процессов возможны два варианта моделирования: гомогенное приближение и гетерогенное рассмотрение. Гомогенное приближение описывает гетерогенно каталитический процесс так, словно все компоненты реакционной смеси (реагенты, продукты и катализатор)

находятся в одной фазе. Гетерогенное рассмотрение учитывает диффузионные процессы через поры катализатора, обеспечивая расчет истинных скоростей реакций.

Использование кинетических моделей совместно с учётом теплового и массового распределения в слое катализатора позволяет проводить расчёт промышленных реакторов. При этом выявление закономерностей кинетических параметров реакции дегидрирования со свойствами активной фазы катализаторов позволяем проводить первоначальный подбор катализаторов, основываясь на физико-химических характеристиках катализаторов.

В связи с этим, **актуальность диссертационной работы Бочкова Максима Александровича**, посвящённой разработке кинетических моделей реакций дегидрирования метилбутенов и этилбензола и выявление закономерностей с электронными характеристиками активной фазы катализаторов, **сомнений не вызывает.**

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций и их достоверность подтверждается использованным диссертантом широким набором современных инструментальных физических, физико-химических методов анализа и теоретических методов. Полученные результаты интерпретированы грамотно и квалифицированно. Результаты теоретических анализов подтверждают экспериментальные данные.

Положения, выносимые на защиту, логичны и подтверждаются проведенными исследованиями. Выводы и практические рекомендации соответствуют поставленным задачам и полученным результатам, обоснованы и логично вытекают из основного содержания диссертации.

Материалы диссертации прошли широкую апробацию. Основное содержание диссертации изложено в 3 статьях в журналах из перечня, рекомендованного ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций. Результаты работы докладывались и обсуждались на научных конференциях различного уровня, по результатам которых опубликовано 8 тезисов докладов в сборниках материалов конференций.

Таким образом, обоснованность и достоверность научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных диссертантом, не вызывают сомнений.

Достоверность и новизна исследования, полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Представленные на защиту диссертационной работы Бочкова М.А. результаты, выводы и рекомендации являются достоверными, новыми и представляют значительный научный и практический интерес.

Основные научные достижения диссертанта заключаются в следующем:

- 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 метилбутиенов и реакция крекинга 2-метилбутена-1 являются ключевыми в отношении скорости процесса дегидрирования метилбутиенов, конверсии метилбутиенов 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 метилбутиенов 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 метилбутиенов железооксидный катализатор, термообработанный при температуре 1073 К, обеспечивает более высокие значения конверсии метилбутиенов 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, согласно электронной теории гетерогенного катализа, ускоряет десорбцию молекулы водорода с поверхности катализатора и способствует увеличению скорости процесса.

Значимость для науки и практики полученных автором результатов

Результаты, полученные Бочковым М.А. имеют большое научное и практическое значение.

Диссертантом:

1. Выявлены ключевые реакции процессов дегидрирования этилбензола и метилбутиенов, определяющие конверсию алкилароматического и алкеновых углеводородов и селективность по целевым углеводородам. Определены кинетические параметры для данных реакций.

2. Построены кинетические модели процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов. Данные модели могут быть использованы в общих технологических моделях проектирования промышленных процессов дегидрирования.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты работы могут быть использованы в научных и учебных учреждениях, проводящих исследования в области гетерогенного катализа: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева (г. Москва), Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва), Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова (г. Москва), Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук (г. Москва), Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина» (г. Москва), а также на промышленных предприятиях, использующих технологии, включающие процессы дегидрирования.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Диссертационная работа Бочкова М.А. по оформлению, изложению материала, объему и построению в полной мере соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к структуре кандидатских диссертаций.

Объем и структура: диссертация изложена на 108 страницах машинописного текста, содержит 12 рисунков и 17 таблиц, библиографию (137 наименований).

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».

По своему содержанию автореферат и публикации автора полностью соответствуют содержанию диссертационной работы. Диссертация и автореферат оформлены согласно ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Достоинства и недостатки в содержании, оформлении диссертации и научной работе соискателя

По материалу, изложенному в диссертации Бочкова М.А., у оппонента имеется ряд вопросов и замечаний:

1. В разделе 2.2 в таблице 4 показано, что в качестве катализаторов были использованы системы с разным составом. На основании чего были выбраны данные составы катализаторов?

2. В разделе 2.2 сообщается, что в качестве образца сравнения использовался промышленный железоксидный катализатор компании BASF марки S6-32E. Но, для данного катализатора не приводятся данные химического состава, фазового состава, параметров пористой структуры.

3. В разделе 3.1 в таблице 7 при исследовании влияния непромотированных железоксидных катализаторов полученных термообработкой гидроксида железа (II), на состав реакционной смеси процесса дегидрирования метилбутенов используются системы, термически обработанные при температурах ниже температуры ведения процесса. Необходимо дать объяснение для чего используются данные системы, которые будут менять свой фазовый состав в процессе проведения высокотемпературного процесса?

4. На странице 62 представлены экспериментальные и расчётные данные селективности в зависимости от температуры проведения процесса дегидрирования этилбензола. При этом первоначальные участки экспериментальных данных селективности для образцов Fe, Fe-K, Fe-Ce, BASF S6-32E имеют горизонтальные участки, а расчётные монотонно убывающие. С чем связано такое расхождение?

5. В разделе 3.2 представлены данные по двум сериям экспериментов в процессе дегидрирования метилбутенов и этилбензола. Вероятно, для более простого понимания данный раздел можно было бы разделить на два подраздела с формированием выводов по каждому из них.

6. В разделе 3.3 автор связывает различия в кинетических характеристиках катализаторов с энергией выхода электрона. Вероятно, для более детального объяснения причин разной активности и селективности действия катализаторов автору необходимо было привести данные таких методов как: температурно-программируемого восстановления водородом, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, электронных спектров диффузного отражения, мессбауэровской спектроскопии и др..

Необходимо подчеркнуть, что **приведенные вопросы и замечания не носят принципиального характера**, не снижают ценности общих выводов и положений, которые выносятся на защиту, и не влияют на общую положительную оценку работы.

Заключение

Диссертация Бочкова Максима Александровича является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научно-прикладной задачи по разработке эффективных кинетических моделей реакций дегидрирования этилбензола и метилбутенов, имеющей значение для развития технологий дегидрирования углеводородов, и полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

Считаю, что Бочков Максим Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

Старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет» Химического института им. А.М. Бутлерова, кандидат химических наук (по специальности 02.00.15 – Кинетика и катализ)

Ильясов Ильдар Равилевич



« 4 » июня 2025 г.

Почтовый адрес: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Химический институт им. А.М. Бутлерова

Тел.: +7(843) 2-315-346

Адрес электронной почты: ilildar@yandex.ru

Подпись Ильясова Ильдара Равилевича заверяю:



Вход. № 05-8442
« 10 » 06 2025 г.
подпись 