

ОТЗЫВ

официального оппонента Козловского Романа Анатольевича
на диссертационную работу Бочкова Максима Александровича
«Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов в аспекте
кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа»,
представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.14. Кинетика и катализ

Актуальность темы диссертации

Выбор темы диссертационной работы обусловлен устойчивым ростом мирового спроса на стирол и изопрен, которые являются мономерами для производства полимеров и синтетических каучуков, востребованных в различных отраслях промышленности – от автомобилестроения до медицины. Прогнозируемое увеличение производства стирола и изопрена в ближайшие годы требует разработки более эффективных катализаторов дегидрирования этилбензола и метилбуленов, а также оптимизации технологических параметров этих процессов. Исследование эффективности железооксидных катализаторов, а также создание и анализ адекватных моделей процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов направлено на повышение эффективности и экологичности промышленных процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов. В диссертационном исследовании М.А. Бочкова получены и проанализированы с помощью кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа экспериментальные и теоретические данные по кинетике дегидрирования этилбензола и метилбуленов в присутствии железооксидных катализаторов различного фазового состава. Проведенные исследования позволили выявить ключевые реакции в процессах конверсии этилбензола и метилбуленов, а также влияние состава катализаторов и условий процессов на их селективность. Поэтому в актуальности темы оппонируемой работы не возникает сомнений.

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций диссертационной работы

Научные положения, выводы и рекомендации, изложенные в диссертации, имеют достаточную обоснованность, поскольку для решения поставленных задач применялся комплексный подход, включающий анализ и обобщение литературных данных, проведение кинетических экспериментов, использование хроматографических методов для анализа реакционных смесей, рентгенофазовый анализ состава катализаторов и кинетическое моделирование.

Результаты диссертационного исследования обсуждались на научных конференциях (по итогам обсуждения опубликовано 8 тезисов докладов). На основе результатов, полученных в ходе выполнения диссертационного исследования, опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах. Публикации отражают основное содержание диссертации.

Достоверность результатов, практическая значимость выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе

Степень достоверности полученных автором результатов определяется тем, что они получены с помощью общепринятых надежных экспериментальных и теоретических методов и согласованием результатов расчетов с экспериментальными данными. Используемые методы исследования являются адекватными и обеспечивают надежность полученных данных. Выводы соответствуют поставленным задачам и сформулированы на основе анализа полученных результатов, что подтверждает их достоверность. Рекомендации обладают практической значимостью и могут быть реализованы на практике. Кинетические модели дегидрирования этилбензола и метилбутиенов, построенные в псевдогомогенном приближении, могут быть интегрированы в технологические модели, созданные с помощью инженерных программ компьютерного моделирования.

Научная новизна полученных соискателем результатов

В гомогенном приближении созданы и параметризованы по экспериментальным данным кинетические модели процессов дегидрирования этилбензола и метилбутиенов в присутствии различных железооксидных катализаторов, отличающихся фазовым составом.

На основе кинетического моделирования показано, что конверсию этилбензола определяет прямая реакция в обратимой реакции дегидрирования этилбензола. Ключевыми реакциями, влияющими на селективность процесса дегидрирования этилбензола, являются прямая реакция дегидрирования этилбензола и реакция крекинга этилбензола до бензола и этилена. Конверсию метилбутиенов и селективность в процессе дегидрирования метилбутиенов определяют прямые реакции в обратимых реакциях дегидрирования метилбутиенов и реакция крекинга 2-метилбутена-1.

Впервые установлена отрицательная корреляция активности катализаторов в процессе дегидрирования этилбензола с энергией выхода электрона из металлов. Показано, что лимитирующей стадией каталитического цикла процесса дегидрирования этилбензола является выход электрона от железооксидного катализатора с молекулой водорода, поскольку увеличение скорости этой стадии способствует увеличению скорости процесса.

Впервые выявлено, что термообработка железооксидного катализатора при 1073 К повышает конверсию метилбутиенов и селективность в процессе дегидрирования метилбутиенов за счет формирования более плотноупакованного полиферрита калия, что снижает работу выхода электрона и ускоряет десорбцию водорода и способствует увеличению скорости процесса.

Объем и содержание диссертационной работы

Диссертационная работа включает в себя введение, три главы, заключение и список из 137 источников, содержит 12 рисунков, 17 таблиц. Объем диссертации – 108 страниц.

Во **введении** обосновывается актуальность темы исследования, отражены цель работы и задачи, решаемые в соответствии с поставленной целью,

описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, сформулированы положения, выносимые на защиту, отражен личный вклад автора.

В главе 1 диссертации представлен обзор и анализ литературных источников по процессам дегидрирования этилбензола и метилбутенов, по железооксидным катализаторам и по кинетическому моделированию этих процессов.

В главе 2 описаны исходные вещества, методы получения железооксидных катализаторов, рентгенофазовый анализ образцов, методы и условия определения химических свойств железооксидных катализаторов в процессах дегидрирования этилбензола и метилбутенов.

В главе 3 отражены основные результаты диссертации: рассмотрено влияние условий термообработки на фазовые составы железооксидных катализаторов, описаны результаты анализа процессов дегидрирования этилбензола и метилбутенов в аспекте кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа.

В заключении приведены выводы по результатам исследования и перспективы дальнейшего развития темы диссертации.

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»; п. 3. в части «усовершенствование существующих катализаторов для ускорения известных реакций и повышения их селективности.»; п. 6. в части «Макрокинетика. Математическое моделирование и оптимизация каталитических процессов и реакторов».

Автореферат достаточно полно отражает защищаемые научные положения диссертационной работы. Диссертация и автореферат оформлены согласно ГОСТ Р 7.0.11-2011.

Замечания и вопросы по диссертационной работе

1. В работе не указано, каким методом определяли химический состав катализаторов, представленных в табл.4 на стр. 38.

2. Для изучения эффективности катализаторов в реакции дегидрирования этилбензола автор использовал «импульсный метод». При всех достоинствах этого метода, открытым остается вопрос: насколько корректно этот метод отражает состояние (эффективность) катализатора в непрерывном стационарном процессе?

3. В разделе 3.1 автор делает выводы о влиянии условий синтеза катализатора и его фазового состава на каталитические свойства. Ссылаясь на данные таблиц 6 и 7 автор говорит, что изменение условий синтеза «... способствует росту селективности и незначительному снижению конверсии метилбутенов».

Можно ли говорить о «незначительном» снижении конверсии, если она снижается с 36% до 10%, то есть в 3,6 раза? Наблюдаемое увеличение селективности при падении конверсии – это очевидный результат с учетом наличия последовательной нежелательной реакции коксообразования.

Возможно, следовало бы обратить внимание на выход изопрена в этих экспериментах, и сравнивать катализаторы по этому показателю.

4. Обнаруженная зависимость предэкспоненциальных множителей и энергий активаций от температуры связана, скорее всего, с формальным видом используемых автором кинетических уравнений. Для гетерогенно-каталитических реакций характерны кинетические уравнения, учитывающие адсорбцию компонентов реакционной смеси и содержащие знаменатель, в котором присутствуют константы адсорбции компонентов, зависящие, в свою очередь, от температуры. Автор пренебрег равновесием адсорбции, что, по всей видимости, и привело к необходимости использовать эмпирические зависимости Аррениуса с изменяющимися активационными параметрами.

5. В разделе 3.2 для интерпретации активности оксидных катализаторов дегидрирования этилбензола автор использует значения работы выхода для чистых металлов. Насколько это корректно?

6. На стр. 80 автор утверждает: «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. 17).».

Сравнение выглядит спорным по следующим причинам:

Во-первых, конверсии для этих двух катализаторов практически одинаковы, более того, в одном из случаев для катализатора «Fe-K-Ce 1073 К» конверсия меньше, чем для «Fe-K-Ce 923 К».

Во-вторых, в работе нет данных по статистической обработке экспериментальных результатов и определению точности измерений, что не позволяет дать оценку достоверности столь небольших различий в конверсии и селективности.

7. В заключении о перспективах дальнейшей разработки автор пишет: «Перспективы дальнейшей разработки темы диссертации: решение задач, связанных с переносом установленных в диссертации кинетических закономерностей процессов дегидрирования этилбензола и метилбутонов на промышленный масштаб с помощью технологического моделирования.» Возникает вопрос, возможно ли моделировать промышленный процесс, если погрешность расчетов по разработанной модели составляет 20%?

Перечисленные замечания не влияют на общую положительную оценку работы и не уменьшают научной и практической значимости результатов диссертационного исследования.

Заключение

Диссертация Бочкова Максима Александровича представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой на основании проведенного автором исследования решена задача анализа процессов

дегидрирования этилбензола и метилбутенов в присутствии железоксидных катализаторов методом кинетического моделирования и с применением положений электронной теории гетерогенного катализа. Диссертация Бочкова М.А. полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (в действующей редакции).

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

Официальный оппонент:

заведующий кафедрой

химической технологии основного органического

и нефтехимического синтеза, Федеральное

государственное бюджетное образовательное

учреждение высшего образования

«Российский химико-технологический университет

имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва,

Миусская площадь, д. 9), профессор, доктор химических наук

 Козловский Роман Анатольевич

Козловский Роман Анатольевич – доктор химических наук

по специальности 2.6.10. (05.17.04) Технология органических веществ

профессор по специальности

2.6.10. (05.17.04) Технология органических веществ,

тел.: 8-499-978-95-89, e-mail: kozlovskii.r.a@muctr.ru

Я, официальный оппонент, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертации Бочкова Максима Александровича, и их дальнейшую обработку

 Козловский Роман Анатольевич

Достоверность сведений об оппоненте Козловском Романе Анатольевиче подтверждаю, подпись Козловского Романа Анатольевича заверяю:

Ученый секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева

 Н.А. Макаров



05 июня 2025 г.

Вход. № 05-8441

« 10 » 06 2025 г.

подпись 