

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

аттестационное дело № _____
решение диссертационного совета от 27.06.2025 г. № 9

О присуждении Бочкову Максиму Александровичу, гражданину
Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов в аспекте кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа» по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ принята к защите 23.04.2025 г., протокол заседания №7, диссертационным советом 24.2.312.03, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, приказ о создании диссертационного совета от 12.03.2010 г. №426-154 (приказом Минобрнауки России от 15.02.2013 г. №75/нк совет признан соответствующим действующему «Положению о совете....»; приказом Минобрнауки России №561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.03 установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Бочков Максим Александрович, 2 июня 1987 года рождения, в 2009 г. окончил Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Казанский государственный

университет им. В.И. Ульянова-Ленина» по специальности «Химия». В период с 2009 г. по 2012 г. соискатель являлся аспирантом очной формы обучения кафедры общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». В период с 2012 г. по 2020 г. соискатель являлся инженером кафедры общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет». В период с 2020 г. по настоящее время соискатель является ассистентом кафедры общей химической технологии ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

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

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

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

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – **федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ФГБОУ ВО «ИГХТУ»)**, г. Иваново – в своем положительном отзыве, подписанном старшим научным сотрудником, кандидатом химических наук Афинеевским Андреем Владимировичем и утвержденном ректором ФГБОУ ВО «ИГХТУ», доктором технических наук Гординой Натальей Евгеньевной, указала, что диссертация является самостоятельно выполненной, завершенной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи по экспериментальному изучению и математическому моделированию процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов на железооксидных катализаторах с различными промотирующими добавками. Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 1.4.14. Кинетика и катализ по п. 1. в части «Скорости элементарных и сложных химических превращений в гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных системах. Экспериментальные исследования и теория скоростей химических превращений» и п. 2. в части «Установление механизма действия катализаторов. Изучение элементарных стадий и кинетических закономерностей протекания гомогенных, гетерогенных и ферментативных каталитических превращений». По своей актуальности, уровню выполнения, объему, новизне, научной и практической значимости полученных результатов диссертационная работа соответствует требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. №842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук. Соискатель Бочков Максим Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ.

Соискатель имеет 11 опубликованных научных работ по теме диссертации общим объемом 2,81 печатных листа (личный вклад соискателя 75%), из них в рецензируемых научных изданиях опубликовано

3 статьи. В работах представлены параметризованные кинетические модели гетерогенно-каталитических процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов, построенные в гомогенном приближении, проведен анализ процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов в аспекте кинетического моделирования и электронной теории гетерогенного катализа.

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

Наиболее значимые научные работы по теме диссертации:

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. Харлампиди // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, №4. – С. 28-35.

2. **Бочков, М.А.** Влияние фазового состава и условий термообработки железоксидного катализатора на его химические свойства в процессе дегидрирования метилбуленов / 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. Харлампиди // Вестник технологического университета. – 2024. – Т. 27, №4. – С. 41-46.

На диссертацию и автореферат поступили отзывы:

– от профессора кафедры технологии пластмасс, органических веществ и нефтехимии Института химических и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, доктора химических наук, профессора **Ворониной С.Г.** и профессора той же кафедры, доктора химических наук, профессора **Перкеля А.Л.**; отзыв положительный, имеются вопросы: 1. Почему химические свойства железоксидных катализаторов для процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов (табл. 2, с. 5 автореферата)

определялись разными методами (импульсным – для этилбензола и на установке с неподвижным слоем катализатора – для метилбутенов)?

– от старшего научного сотрудника НИЛ Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом / сектор аккумулирования водорода в жидком носителе Химического института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», кандидата химических наук **Борецкой А.В.**; отзыв положительный, имеются вопросы: 1. В промышленности исследуемые соискателем каталитические реакции дегидрирования протекают в диффузионной области. Чем обусловлено моделирование в условиях именно гомогенного приближения? 2. При моделировании исследуемых реакций в диффузионной области возможно ли предположить, как (в каком направлении или как сильно) изменятся кинетические параметры, корреляции с каталитическими показателями конверсии и селективности, выводы о влиянии промоторов? 3. На чем был основан принцип подбора условий проведения каталитических реакций в данной диссертационной работе? Это стремление к гомогенному приближению или преследовались другие цели? Был ли рассчитан модуль Тиле? 4. Чем обусловлено проведение реакции дегидрирования метилбутенов в среде водяного пара, а этилбензола – в его (водяного пара) отсутствии? 5. Сколько по времени продолжалась каталитическая реакция с момента выхода на режим? 6. Почему для реакций дегидрирования этилбензола и метилбутенов использованы катализаторы разного состава и были прокалены при различных температурах? Т.е., например, почему в реакции дегидрирования этилбензола не использован катализатор, полученный при 1073 К? В то время как в составе промышленных аналогов последнего поколения присутствует фаза полиферрита калия. 7. В связи с чем в автореферате не представлены фазовый и элементный составы промышленного аналога BASF как референса?

– от ведущего научного сотрудника НИЛ Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом / сектор аккумулирования водорода в жидком носителе Химического

института им. А.М. Бутлерова ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доктора химических наук, доцента **Егоровой С.Р.**; отзыв положительный, имеются вопросы и замечания: 1. В работе автор, обсуждает конверсию субстрата и селективность как химические свойства катализатора, но в научной литературе их принято относить к каталитическим показателям. 2. В качестве образца сравнения автор рассматривает промышленный катализатор марки BASF S6-32E, но не приводит его состав. В промышленном катализаторе, помимо рассмотренного оксида церия, могут присутствовать также оксиды магния, кальция, кремния, регулирующие активность и селективность по целевому продукту. 3. В таблице 4 в качестве кокса приняты, вероятно, графито- или сажеподобные соединения, обозначенные как $C_{\text{кокс}}$, тогда как формирующиеся в процессе дегидрирования продукты уплотнения представляют собой смесь обедненных водородом конденсированных соединений с формальным стехиометрическим составом C_nH_m . 4. Чем объясняется проведение реакций дегидрирования этилбензола и метилбуленов при 101,3 кПа? В промышленных условиях процессы дегидрирования осуществляют при небольшом разряжении.

– от заведующего лабораторией гетероцепных полимеров (№302) федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук», доктора химических наук **Межуева Я.О.**; отзыв положительный, имеются замечания: 1. Из автореферата не ясно, синтез гидроксида железа (II) проводился в инертной атмосфере или могли иметь место процессы окисления этого соединения на воздухе. Здесь ценные дополнительные данные могли бы дать исследования методами XRD и ЭПР. 2. Хотя рассмотренные процессы дегидрирования являются гетерогенными, построенные кинетические модели не учитывают этого обстоятельства, равно как и не содержат каких-либо констант адсорбционного равновесия. Вместе с тем, учет адсорбции в явном виде мог привнести в диссертацию больше ясности в механизме рассматриваемых процессов. При этом полученные температурные зависимости эффективных констант скоростей

явно свидетельствуют о наличии адсорбционных явлений. Также учет адсорбции в явном виде мог бы способствовать более точному воспроизведению экспериментальных кинетических данных, которые были описаны автором с невысокой точностью. 3. На стр. 19 и 20 приведены некоторые избыточные общеизвестные сведения из электронной теории гетерогенного катализа. 4. Из автореферата не ясно, какие именно метилбутены и в каком количестве содержались в исходной реакционной системе.

– от главного научного сотрудника, заведующего лабораторией химической физики Уфимского института химии, обособленного структурного подразделения Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук, доктора химических наук, профессора **Хурсана С.Л.**; отзыв положительный, имеются замечания: 1. Закон действующих масс справедлив, если концентрации выражены в абсолютных величинах. При использовании мольных долей в качестве меры содержания вещества, константы скорости становятся эффективными и, вообще говоря, перестают быть константами. 2. Как следствие замечания №1 можно отметить, что и вид температурных зависимостей констант скорости становится неочевидным (стр. 17 автореферата). Автору следует объяснить выбранные им функциональные соотношения между константой скорости и температурой.

– от профессора кафедры органической и медицинской химии ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», доктора химических наук, доцента **Бурилова В.А.**; отзыв положительный, без замечаний.

– от заместителя главного технолога ПАО «Казаньоргсинтез», кандидата химических наук **Бурганова Б.Т.**; отзыв положительный, без замечаний.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высокой профессиональной квалификацией, наличием публикаций по проблематике, связанной с темой диссертации,

компетентностью в кинетике и катализе химических процессов, опытом работы и способностью профессиональной оценки научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация – ФГБОУ ВО «ИГХТУ» – широко известна своими достижениями в области каталитических процессов. Результаты исследований в данной области отражены в публикациях сотрудников в рецензируемых российских и международных изданиях. Официальные оппоненты и ведущая организация не имеют совместных проектов и публикаций с соискателем.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

- *получен* массив экспериментальных и теоретических данных, позволивший выявить качественно новые кинетические закономерности процессов дегидрирования этилбензола и метилбуленов в присутствии железооксидных катализаторов разного фазового состава;

- *предложена* интерпретация активности железооксидных катализаторов различного фазового состава в процессах дегидрирования этилбензола и метилбуленов на основе положений электронной теории гетерогенного катализа.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

- в гомогенном приближении *построены* кинетические модели сложных гетерогенно-каталитических реакций дегидрирования этилбензола и метилбуленов в присутствии железооксидных катализаторов;

- *обосновано*, что лимитирующей стадией каталитического цикла реакции дегидрирования этилбензола на поверхности оксида железа является выход электрона от катализатора с молекулой водорода;

- *показано*, что дегидрирующая активность катализаторов на основе железа (III) по отношению к этилбензолу обратно пропорциональна энергии выхода электрона с поверхности металлов соединений, входящих в состав катализатора.

Значение полученных результатов для практики подтверждается тем, что:

– *разработанные* кинетические модели процессов дегидрирования этилбензола и метилбутиленов параметризованы по экспериментальным данным;

– *представлены* рекомендации по включению кинетических моделей процессов дегидрирования этилбензола и метилбутиленов в качестве кинетических модулей в модели соответствующих технологических процессов.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

– результаты работы *получены* с помощью общепринятых надежных экспериментальных и теоретических методов;

– *установлено*, что 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 метилбутиленов и селективностей, согласуются со значениями, характерными для мономолекулярных реакций.

Личный вклад соискателя заключается в сборе и анализе литературных данных, реализации решения поставленных задач, анализе результатов, формулировании выводов и участии в написании и подготовке публикаций.

Соискатель Бочков М.А. ответил на прозвучавшие в ходе заседания вопросы и замечания. С рядом высказанных замечаний соискатель согласился.

Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является научно-квалификационной работой и соответствует п. 9 Положения о присуждении ученых степеней (Постановление Правительства Российской Федерации №842 от 24.09.2013 г. в действующей редакции).

На заседании 27.06.2025 г. диссертационный совет принял решение

присудить Бочкову Максиму Александровичу ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ за решение задачи, актуальной для развития кинетики и катализа дегидрирования углеводородов и заключающейся в описании сложных гетерогенно-каталитических реакций дегидрирования этилбензола и метилбутонов в присутствии железооксидных катализаторов различного фазового состава методами кинетического моделирования и с применением электронной теории гетерогенного катализа.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 20 человек из них 5 доктора наук по специальности 1.4.14. Кинетика и катализ (химические науки), участвующих в заседании, из 27 человек, входящих в состав совета, проголосовал: «за» – 20, «против» – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Заместитель председателя
диссертационного совета
24.2.312.03



Бухаров Сергей Владимирович

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.312.03



Нуруллина Наталья Михайловна

27.06.2025 г.