

Отзыв

официального оппонента на диссертацию Ахуньянова Артура Ринатовича «Влияние продуктов газификации биомассы и процесса образования сажи на конверсию метана в синтез-газ», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества

Диссертационная работа Ахуньянова Артура Ринатовича посвящена актуальной проблеме получения синтез-газа путем конверсии метана. Несмотря на то, что этой проблеме посвящено огромное количество работ, вопрос об энергетической и экологической оптимизации этого процесса по-прежнему привлекает как практический, так и фундаментальный интерес. В этом плане исследование детальной кинетики влияния добавок H_2 , H_2O , CO , CO_2 и процесса образования сажи на конверсию метана в синтез-газ обладает несомненной актуальностью и научной новизной.

В работе проведено как экспериментальное, так и численное исследование кинетики пиролиза метана и образования сажи в смесях метана с различными добавками. Автором выполнены эксперименты в отраженных ударных волнах по определению температурной зависимости выхода сажи при пиролизе и окислении метана. Для этого использовался двухлучевой абсорбционно-эмиссионный метод, позволяющий одновременно измерять временные профили выхода сажи и текущей температуры смеси. Результаты собственных и литературных экспериментов проанализированы с помощью кинетического моделирования. Показано влияние процесса образования сажи на температуру парциального окисления неразбавленных богатых смесей метана с добавками H_2O и CO_2 путем расчетов с использованием обновленного единого кинетического механизма сажеобразования (ЕКМС). Бескислородная конверсия метана в синтез-газ с добавками, характерными для продуктов газификации биомассы, изучалась численно, а также выполнено прямое сравнение с экспериментом в реакторах различных типов. Показано, что для получения синтез-газа в процессе бескислородного

некаталитического риформинга метана с необходимым отношением H_2/CO и снижения сажеобразования конверсию целесообразно проводить при температурах выше 1800 К.

Диссертация Ахуньянова А.Р. построена традиционным образом. Она состоит из введения, пяти глав, раздела с основными результатами и выводами и списка литературы.

Первая глава (литературный обзор) посвящена описанию процесса пиролиза и окисления метана с различными добавками. Обсуждаются основные способы получения синтез-газа из метана. Рассмотрены современные кинетические механизмы окисления и пиролиза легких углеводородов, учитывающие и не учитывающие образование сажи.

Во второй главе описана используемая в экспериментах ударная труба и метод эмиссионно-абсорбционной спектроскопии, с помощью которого проводились измерения временных профилей выхода сажи и текущей температуры смеси. Далее описаны типы идеализированных реакторов, используемых при кинетическом моделировании и детальный кинетический механизм, на основании которого проводился анализ исследуемых процессов пиролиза и окисления метана с различными добавками и образования синтез-газа. Особое внимание уделено корректировке константы скорости ключевой реакции $\text{CH}_4 + \text{M}$.

Третья глава посвящена исследованию пиролиза и окисления метана в экспериментах на ударных трубах различной конструкции, выполненных в различных лабораториях разными экспериментальными методами. Представлены результаты сравнения экспериментально измеренных в отраженных ударных волнах и рассчитанных по предложенному в работе единому кинетическому механизму сажеобразования температурных зависимостей выхода частиц сажи при пиролизе и окислении метана. Установлено, что используемый кинетический механизм правильно описывает колоколообразную форму температурной зависимости, воспроизводит концентрационную зависимость и удовлетворительно

описывает положение максимума и абсолютные значения выхода сажи. Показано, что при пиролизе метана с ростом концентрации максимум выхода сажи смещается в сторону высоких температур за счет все большего падения температуры. Добавки кислорода в смесь метана с аргоном существенно уменьшают падение температуры, и заметного сдвига выхода сажи в сторону высоких температур не наблюдается.

Четвертая глава посвящена влиянию сажеобразования на окислительную конверсию неразбавленных смесей метана с добавками H_2O и CO_2 . Обнаружено, что после первого выраженного максимума, обусловленного экзотермическими реакциями окисления, и последующего спада температуры вследствие эндотермических реакций пиролиза, появляется второй максимум за счет выделения тепла при протекании процессов конденсации.

Пятая глава посвящена исследованию бескислородной конверсии разбавленных в аргоне смесей метана с добавками H_2 , H_2O , CO и CO_2 , являющимися основными продуктами газификации биомассы. Установлено, что добавки H_2O и CO_2 в бескислородных смесях с метаном при определенных условиях выступают в качестве окислителя в процессе риформинга метана в синтез-газ. Определены условия, при которых CO_2 может быть использован в качестве окислителя в процессе бескислородной конверсии CH_4 . Показано, что это может быть осуществлено при температурах выше 2200 K и атмосферном давлении.

Диссертационная работа написана хорошим научным языком. Стил ь изложения и прозрачная логика работы производят приятное впечатление. Основные выводы в достаточной мере подкреплены соответствующими экспериментами и теоретической моделью.

Несмотря на высокий научный уровень работы, хотелось бы сделать некоторые замечания и поставить ряд вопросов:

1. В работе приведены экспериментальные профили температуры смеси, измеренные с помощью эмиссионно-абсорбционной диагностики, однако сам метод определения температуры в диссертации не описан.
2. Целый ряд важных экспериментов, которые автор использовал для прямого сравнения с результатами своих кинетических расчетов, был выполнен в проточном реакторе, однако геометрические параметры этого реактора и его температурный профиль не приведен.
3. Автор приводит результаты новых экспериментов в ударной трубе по бескислородному окислению метана молекулами CO_2 с образованием молекул CO , которые фиксировались экспериментально, при этом наблюдаются определенные расхождения между результатами экспериментов и расчетов соискателя. Интересно было бы увидеть соображения о причинах этих расхождений.
4. На некоторых рисунках, например, рис. 32б, в смеси метана с добавками H_2 и CO_2 профили температурных зависимостей водорода демонстрируют выраженный минимум при определенной температуре. Чем объясняется наличие такого минимума?

Высказанные замечания и вопросы не затрагивают сути и основных выводов и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертационной работы Ахуньянова А.Р. Выполнена большая по объему работа, получены новые оригинальные и достоверные экспериментальные и численные результаты и построена адекватная единая детальная кинетическая модель сажеобразования, хорошо описывающая результаты экспериментов. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи полностью отражают результаты работы.

Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской

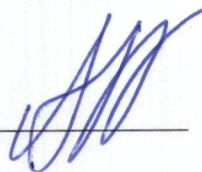
Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года, и является научно-квалификационной работой, в которой определены кинетические закономерности процесса конверсии метана в синтез-газ с различными добавками с учетом образования сажи. Решение данной задачи имеет важное значение для развития новых некаталитических процессов получения синтез-газа из возобновляемых источников, таких как биомасса. Автор диссертации Ахуньянов Артур Ринатович заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.17 — химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Официальный оппонент
доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник Лаборатории неравновесных процессов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
(ОИВТ РАН)



А.В. Еремин

Подпись А.В. Еремина заверяю:
Ученый секретарь ОИВТ РАН
д.ф.-м.н.



А.Д. Киверин

«23» мая 2025 г.

Адрес: 127412, Россия, г. Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2.
Телефон: +7 (495) 483-23-14
E-mail: eremin@ihed.ras.ru