

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ФГБУН Институт  
химической кинетики и горения  
им. В.В. Воеводского  
Сибирского отделения

Российской академии наук  
доктор химических наук, доцент

А.А. Онищук

2023 г.



**Отзыв ведущей организации на диссертацию  
ОЗЕРСКОГО Алексея Валериевича  
на тему: «Кинетика процесса получения синтез-газа матричной  
конверсией газообразных углеводородов», представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук  
по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ**

Матричная конверсия углеводородных газов является перспективным альтернативным способом парциального окисления в синтез-газ ресурсов попутного нефтяного газа, газа малодебитных месторождений, низконапорного газа и т.д. В условиях матричной конверсии из-за интенсивной рекуперации тепла в теле матрицы происходит существенное расширение пределов горения, что позволяет конвертировать в синтез-газ богатые топливом углеводородные смеси, горение которых невозможно в обычных условиях.

В работе Озерского А.В. экспериментально исследовано влияние на матричную конверсию метана основных параметров процесса, проведен термодинамический и кинетический анализ процесса, оценено влияние маршрутов реакций матричной конверсии метана при введении водяного пара, монооксида углерода, водорода, синтез-газа в исходные реагенты.

Можно выделить следующие основные результаты работы:

1. Экспериментально реализована матричная конверсия атмосферным воздухом углеводородных газов с высоким содержанием гомологов метана и природного газа в широком диапазоне концентраций кислорода в окислителе вплоть до технического кислорода.

2. На основе моделирования кинетики матричной конверсии метана выявлены три пространственно-временные реакционные зоны процесса, установлены маршруты расходования реагентов и образования продуктов в них.

3. Показано, что добавка водяного пара в исходные реагенты стабилизирует температурный режим внутри конвертера, снижает выход ацетилена, повышает отношение  $[H_2]/[CO]$ .

Полученные результаты представляются важными и актуальными, поскольку исследование вносит существенный вклад в теоретические основы процессов послепламенного риформинга, протекающих при парциальном окислении метана, и открывает возможность практической реализации окисления богатых смесей гомологов метана в плоском пламени при различном содержании кислорода в окислителе.

Диссертация состоит из введения, семи глав, основных результатов и выводов, списка использованной литературы из 116 наименований. Диссертация изложена на 127 страницах и включает в себя 42 рисунка.

**Во введении** показана актуальность исследования, сформулированы актуальность, цель, задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

**В первой главе** диссертации проведен литературный обзор традиционных и альтернативных способов получения синтез-газа, представлены предыдущие работы по матричной конверсии, рассмотрены детальные кинетические механизмы окисления углеводородов, на основании анализа которых была выбрана литературная кинетическая схема Nui Galway.

**Во второй главе** представлены методики анализа реагентов и продуктов методом газовой хроматографии и спектральным методом на инфракрасных модулях газоанализатора, описаны установки матричной конверсии с различной производительностью, произведен расчет диффузионного критерия Пекле для



матричной конверсии. На основании этого расчета выбран реактор идеального вытеснения для моделирования кинетики процессов, протекающих в условиях матричной конверсии.

В **третьей главе** диссертации представлены результаты испытаний матричной конверсии метана и пропан-бутановой смеси с различным содержанием кислорода в окислителе. Показано, что для обоих типов топлив парциальное окисление в условиях матричной конверсии протекает с высокой производительностью и энергоэффективностью. В случае матричной конверсии смесей метана и технического кислорода экспериментально был получен синтез-газ с низким содержанием азота

В **четвертой главе** представлен анализ термодинамики и кинетики матричной конверсии метана в отсутствие и с добавками в исходную смесь водяного пара, водорода, монооксида углерода, синтез-газа. В результате проведенного анализа были определены три характерные пространственно-временные реакционные зоны процесса. Показано, что постпламенная конверсия метана протекает не через его прямой паровой риформинг, а за счет его последовательного пиролиза до ацетилена, который уже конвертируется водой с образованием монооксида углерода и водорода. Было выявлено, что добавки водяного пара позволяют увеличить выход водорода и отношение  $[H_2]/[CO]$  по описанному выше маршруту последовательного пиролиза метана и последующего парового риформинга образовавшегося при пиролизе ацетилена. В случае других добавок показано, что водород и синтез-газ приводят к увеличению содержания ацетилена, а добавка CO увеличивает содержание  $CO_2$ , мало влияя на содержание  $C_2H_2$ .

В **пятой главе** была экспериментально доказана возможность стабилизации теплового режима внутри конвертера, а также возможность повышения показателей матричной конверсии метана за счет дополнительного вклада паровой конверсии и реакции водяного газа при протекании процесса в присутствии паров воды.

В **шестой главе** представлены экспериментальные результаты корректировки состава синтез-газа матричной конверсии за счет введения последующей дополнительной стадии паровой конверсии.

На основании полученных экспериментальных и расчетных результатов в **седьмой главе** предложены способы практического применения матричной конверсии углеводородов: получение водородсодержащего газа, процесс Фишера-Тропша и синтеза некоторых оксигенатов (диметилового эфира и метанола).

Полученные в работе результаты являются новыми. Достоверность полученных экспериментальных результатов опирается на воспроизводимость массива данных, полученных с использованием базовых методов физико-химического анализа (газовая хроматография, анализ газовых смесей на инфракрасных модулях и электрохимических сенсорах). Достоверность расчетных данных опирается на использование литературной кинетической модели, которая была подтверждена результатами различных экспериментов по парциальному окислению легких углеводородов.

Полученные результаты полностью отражены в 4 публикациях в российских и международных изданиях, входящих в перечень ВАК. Материалы диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Автореферат диссертации отражает основное содержание диссертации.

Работа выполнена автором самостоятельно на высоком научном и методическом уровне. Полученные результаты надежно обоснованы. В диссертации подробно описаны методики экспериментов и компьютерного моделирования. Результаты работы, наряду с очевидной научной новизной имеют практическую направленность. Они будут полезны для создания новых технологий малотоннажной промышленной переработки в ценные нефтехимические продукты нетрадиционных источников газового сырья на основе матричной конверсии газообразных углеводородов в синтез-газ.



По тексту и содержанию работы имеется несколько замечаний принципиального характера:

1. В тексте диссертации отсутствует информация об ошибке измерений концентрации веществ в продуктах матричной конверсии метана, а также на рисунках с полученными в работе экспериментальными данными эти ошибки не показаны.
2. В тексте диссертации и подписях рисунков нет пояснений, что обозначают различные линии на графиках с полученными автором экспериментальными данными. Можно лишь догадаться, что это сглаживающая линия для экспериментальных точек.
3. Не указаны физические параметры использованной в работе матрицы – пористость, плотность, нет фотографии поверхности этой самой важной части экспериментальной установки.
4. Неясен смысл проведения расчетов профилей выхода компонентов матричной конверсии метана с добавкой 30% Ar, так как в тексте диссертации результаты этих расчетов не обсуждаются.
5. В таблице 1 на стр. 62 отсутствует информация о том, какой газ-разбавитель был использован для калибровочной смеси №1, примененной для калибровки хроматографа. Можно предположить, что это азот.
6. В тексте имеется ряд опечаток, например, на стр. 11 давление указано в «мПа» (вместо «МПа»), на стр. 20 «гиотермальный» (вместо «гидротермальный»), на стр. 40 «кал/моль·град» (вместо «кал/моль») и ряд других.

Отмеченные недостатки не снижают практической и теоретической ценности представленной 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 законченной научно-квалификационной работой, в которой определены кинетические закономерности газофазных процессов, протекающих в условиях матричной конверсии углеводородных газов. Автор диссертации Озерский Алексей Валериевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

Заведующий лабораторией  
кинетики процессов горения  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт химической кинетики и горения  
им. В.В. Воеводского Сибирского отделения  
Российской академии наук (ИХКГ СО РАН),  
доктор химических наук

*Шмаков*

А.Г. Шмаков

18 января 2023 года

Адрес: 630090, Новосибирск, Институтская ул., 3

факс: 8 (383) 333-33-46

E-mail: [shmakov@kinetics.nsc.ru](mailto:shmakov@kinetics.nsc.ru)

Доклад Озерского А.В. был заслушан, детально обсужден и одобрен на семинаре в ИХКГ СО РАН (протокол № 46 от «17» января 2023).

Подпись заверяю

Зам. директора по научной работе ИХКГ СО РАН

кандидат химических наук



С.В. Валиулин

---

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского Сибирского отделения Российской академии наук (ИХКГ СО РАН)  
630090, г. Новосибирск, Институтская ул., 3  
(383) 330-91-50; [admin@kinetics.nsc.ru](mailto:admin@kinetics.nsc.ru)  
[www.kinetics.nsc.ru](http://www.kinetics.nsc.ru)