

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Озерского Алексея Валериевича на тему: «Кинетика процесса получения синтез-газа матричной конверсией углеводорода», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

Диссертационная работа Озерского Алексея Валериевича посвящена экспериментальному исследованию и кинетическому анализу процессов получения газохимических продуктов на основе матричной конверсии углеводородных газов. В условиях матричной конверсии протекает парциальное окисление богатых топливом углеводородных смесей в пламени, стабилизированном поверхностью матрицы. Актуальность этого перспективного способа получения синтез-газа заключается в возможности вовлечения в малотоннажную промышленную переработку нетрадиционных источников газового сырья: попутного нефтяного газа, газа малодебитных месторождений, низконапорного газа и т.д.

Диссертация А.В. Озерского состоит из введения, семи глав, формулировки основных результатов и выводов, списка литературы. Работа изложена на 127 страницах и включает в себя 42 рисунка, 15 таблиц. Список литературы содержит 116 ссылок. Во введении рассмотрена актуальность темы, сформулированы цель работы и задачи исследования, показаны научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы, методы исследования, а также положения, выносимые на защиту и достоверность результатов, апробация работы, личный вклад автора.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены традиционные и альтернативные способы получения синтез-газа из углеводородного сырья, а также ранние работы, посвящённые матричной конверсии. Дано сравнительное описание кинетических механизмов, применяемых для моделирования процессов, протекающие при окислении богатых смесей углеводородов в области умеренных температур. На основе анализа литературы была выбрана кинетическая схема NUI Galway, наилучшим образом подходящая для целей исследования. Эта схема

и была в дальнейшем использована для моделирования кинетики матричной конверсии метана.

Во второй главе дано описание экспериментальных установок, представлены методики проведения экспериментов, анализа реагентов и продуктов, обоснован выбор реактора идеального вытеснения для моделирования кинетики парциального окисления метана в условиях матричной конверсии.

В третьей главе экспериментально исследовано влияние содержания кислорода в окислителе на матричную конверсию природного газа и пропан-бутановой смеси. В качестве окислителя были использованы воздух, воздух, обогащенный кислородом и технический кислород. Установлены температурные режимы, составы смесей продуктов и условия стабильной работы при горении смесей природного газа или пропан-бутановой смеси с воздухом или обогащенным воздухом. Для природного газа в узком диапазоне входных параметров процесса показана возможность получения незабалластированного азотом синтез-газа при использовании технического кислорода в качестве окислителя.

В четвертой главе проведено моделирование кинетики и термодинамики матричной конверсии метана, в результате которого определены три характерные пространственно-временные зоны процесса, выявлен маршрут послепламенной конверсии метана, оценено влияние на кинетику процесса введения добавок ( $H_2$ ,  $CO$ , смеси  $H_2+CO$ ,  $H_2O$ ) в различные точки конвертера. Установлено, что добавка водяного пара позволяет улучшить технологические показатели процесса.

В пятой главе представлены экспериментальные результаты исследования влияния введения водяного пара в исходные реагенты. Показано, что добавки водяного пара стабилизируют температурный режим внутри матричного конвертера, снижает выход ацетилена, повышает отношение  $[H_2]/[CO]$  в получаемом синтез-газе.

Шестая глава посвящена возможности корректировки синтез-газа матричной конверсии за счёт его подачи на последующую стадию паровой

конверсии. Экспериментально было показано, что в результате совмещения двух процессов в получаемом продуктивном газе повышается содержание водорода, снижается концентрация остаточного метана и углеводородов  $C_2+$ .

В седьмой главе рассмотрены различные способы применения матричной конверсии углеводородов для получения водорода и нефтехимических продуктов с высокой добавленной стоимостью.

Диссертационная работа написана хорошим научно-литературным языком. Грамотно подобран иллюстративный материал. Основные выводы исчерпывающим образом обоснованы полученными расчетными и экспериментальными результатами.

Несмотря на общий высокий уровень работы, к ней имеется ряд замечаний.

1. При рассмотрении влияния добавок различных газов на превращение метана в матричном конверторе, диссертант приходит к выводу о негативном влиянии добавок водорода, оксида углерода и синтез-газа из-за уменьшения степени превращения метана, расхода части кислорода на окисление добавленных компонентов и из-за некоторого увеличения выхода ацетилена. Здесь можно высказать два соображения, которые одновременно являются рекомендациями. Первое: при добавлении к метано-кислородной смеси с коэффициентом избытка окислителя  $\alpha = 0,36$  на 100 молей метана 25 молей водорода и 14,7 молей  $CO$ , в новой смеси коэффициент  $\alpha$  уменьшится до 0,327. Такое изменение представляется достаточно существенным, например, при парциальном окислении метано-кислородной смеси в статическом реакторе подобное изменение означает переход из области, в которой образование сажи мало, в область, где оно заметно. В данной работе было бы полезным сравнить кинетику и составы продуктов парциального окисления новой смеси с добавками компонентов синтез-газа и метано-кислородной смеси с коэффициентом  $\alpha = 0,327$ . Второе: величина добавки оказывает нелинейное и немонотонное влияние на параметры процесса. Например, при парциальном окислении метано-

кислородных смесей с коэффициентами  $\alpha = 0,30$  и  $0,35$  в статическом реакторе, добавки синтез-газа от 5 до 20 % благоприятно влияют на конверсию метана и снижают выход сажи. В данной работе добавка компонентов синтез-газа в сумме составила почти 40%. Как было показано диссертантом, добавка синтез-газа такой величины оказывает негативное влияние на результаты процесса. По-видимому, оптимальные значения добавок синтез-газа или его компонентов предстоит определить. Второе соображение верно и для добавки водяного пара при парциальном окислении метана в матричном конвертере.

2. При исследовании матричной конверсии пропан-бутановых смесей с использованием воздуха в качестве окислителя, диссертант использует отношение  $[O_2]/\Sigma C$ , обозначаемое как  $\eta$ . Эту величину диссертант вводит «из-за переменного состава пропан-бутановой смеси и другого молярного отношения  $[H]/[C]$  по сравнению с метаном» и предлагает использовать «для оценки отклонения от стехиометрии» смесей воздух – углеводороды  $C_1-C_4$ . Это нововведение представляется неоправданным, так как стехиометрическая смесь предполагает полное окисление углеводорода (или смеси углеводородов) с образованием диоксида углерода и воды. Именно коэффициент избытка окислителя  $\alpha$  представляет собой фундаментальную характеристику смеси, а целесообразность применения коэффициента  $\eta$  вызывает сомнения, как неоднозначной величины в случае использования смесей углеводородов различных классов. Игнорирование содержания атомов водорода в составе молекул углеводородов при расчете коэффициента  $\eta$  приводит к заметным отклонениям от коэффициента  $\alpha$ . Так, для приведенного на странице 69 примерного состава пропан-бутановой смеси, для опытов, в которых коэффициент  $\eta$  был равен  $0,735$  и  $0,800$ , коэффициент  $\alpha$  принимает значения  $0,437$  и  $0,476$ , соответственно. Для указанной пропан-бутановой смеси, в случае, когда коэффициент  $\eta$  равен  $1,0$  коэффициент  $\alpha$  принимает значение всего  $0,595$ , а когда коэффициент  $\alpha$  равен  $1,0$ , то коэффициент  $\eta$  будет равен  $1,68$ .

Для оценки отклонения от стехиометрии смесей окислитель – углеводород лучше воспользоваться известной формулой

$$\alpha = [\text{O}_2] / \Sigma(n + 0,25 * m) \text{C}_n\text{H}_m$$

3. В работе для характеристики отношения окислитель – метан и окислитель – смесь углеводородов, попеременно используется 4 варианта: коэффициент избытка окислителя  $\alpha$ , коэффициент избытка топлива  $\phi$ , отношение  $[\text{O}_2]/[\text{CH}_4]$ , для которого применено обозначение  $\psi$  и уже упомянутое отношение  $[\text{O}_2]/\Sigma\text{C} = \eta$ . Представляется оправданным, чтобы в тексте диссертации численные значения отношения окислитель – углеводороды были представлены единообразно.
4. Встречаются мелкие недочеты, например, формула расчета степени превращения (14) на странице 63 приведена с ошибками; на странице 50 упомянут кинетический механизм GRI 486, но нет его описания или ссылки на него; на странице 60 при описании газоанализатора указано, что для определения  $\text{H}_2$  в газовой смеси используется ИК модуль, а также описки, в частности, на странице 11 давление процесса парового риформинга метана 4МПа записано, как 4мПа; на странице 60 перепутаны газы-носители у каналов ДТП 1 и ДТП 2; на странице 69 записано, что с увеличением  $\eta$  происходит рост отношения  $[\text{H}_2]/[\text{CO}]$ , а на самом деле, как это видно из рисунка 28, оно уменьшается, есть неточности в названии рисунка 12б на странице 42 и в представлении ссылок 11, 16 и 24 из списка литературы.

Высказанные замечания не затрагивают сути и основных выводов и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертационной работы А.В. Озерского. Выполнен большой объем работы, получены новые, оригинальные и достоверные результаты. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи в достаточной степени отражают суть и основные 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. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится решение задачи, связанной с определением кинетических закономерностей матричной конверсии углеводородных газов. Автор диссертации Озерский Алексей Валериевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

Официальный оппонент:

ведущий научный сотрудник лаборатории плазмохимии  
и физикохимии импульсных процессов  
Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Ордена Трудового Красного Знамени  
Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева  
Российской академии наук (ИНХС РАН),  
к.х.н.

  
И.В. Билера

Подпись в.н.с Билеры И.В. заверяю:  
ученый секретарь ИНХС РАН,  
д.х.н.

  
  
Ю.В. Костина

23 января 2023 года

Адрес: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, д. 29, ИНХС РАН  
Тел.: +7(495)647 59 27, добавочный 896  
E-mail: bilera@ips.ac.ru