

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Паланкоевой Анны Сергеевны на тему: «Влияние давления и гетерогенных процессов на окислительный крекинг легких алканов», представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

Диссертационная работа Анны Сергеевны Паланкоевой посвящена исследованию роли давления и гетерогенных факторов в процессе окислительного крекинга легких алканов. Автором проведен комплекс экспериментальных исследований пиролиза и окислительного крекинга этана и пропана в проточном реакторе в области температур 800–1100 К и давлений 1–3 атм. Актуальность данного метода заключается в возможности получения жидких продуктов без предварительной конверсии природного газа в синтез-газ и широкого ассортимента химических продуктов с высокой добавленной стоимостью. Автором проведен обширный анализ и выбран оптимальный кинетический механизм, позволяющий наиболее корректно интерпретировать полученные экспериментальные данные; показано, что при учете гетерогенных процессов на поверхности лабораторного реактора с участием промежуточных кислородсодержащих соединений способность модели описывать процесс улучшается.

Диссертация Паланкоевой А.С. состоит из введения, трех глав, формулировки основных результатов и выводов, списка литературы. Работа изложена на 120 страницах и содержит 49 рисунков, 8 таблиц и библиографию из 124 наименований. 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. Приведены сведения о достоверности результатов, апробации работы и личном вкладе автора.

Первая глава представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены влияние температуры, давления и гетерогенных процессов на поверхности реактора на окислительный крекинг легких алканов. Обсуждены основные подходы к моделированию. Рассмотрены возможности включения элементарных частиц и стадий в кинетическую модель, способы редуцирования полных кинетических моделей.

Во второй главе дано описание экспериментальной установки, способы анализа продуктов реакции и расчет основных показателей процесса, а так же программного пакета Chemical Workbench, с помощью которого проведено кинетическое моделирование процесса. Обсуждены кинетические модели, используемые для расчетов.

В третьей главе представлено кинетическое моделирование при помощи шести моделей процесса парциального окисления метана в метанол, как первого представителя алканов. Показано, что при исследовании таких параметров, как

период задержки воспламенения, распределение концентрации метанола по длине реактора и распределения формальдегида по длине реактора модели Веденеева и Ranzi наиболее корректно описывают процесс.

Представлены экспериментальные результаты пиролиза и окислительного крекинга этана при различных давлениях. Показано, что наиболее удовлетворительно данные процессы описывает механизм ирландской группы ученых NuigMech 1.1 и итальянской группы Ranzi. Процесс пиролиза этана данный механизм описывают достаточно хорошо. Для увеличения точности описания окислительного крекинга этана автор дополняет указанные механизмы реакциями, идущими на поверхности реактора. Данное дополнение позволяет добиться практически количественного описания процесса. Показано, что модель NuigMech 1.1 является более предпочтительной.

Представлены экспериментальные результаты пиролиза и окислительного крекинга пропана при различных давлениях. Сделано заключение, что при постоянном времени контакта влияние давления на выход продуктов при пиролизе этана и пропана пренебрежимо мало. Показано, что использование модели NuigMech 1.1 дополненной гетерогенными стадиями удовлетворительно описывает процесс окислительного крекинга пропана.

Диссертационная работа написана хорошим научно-литературным языком. Грамотно подобран иллюстративный материал, последовательно используется научная терминология. Основные выводы исчерпывающим образом обоснованы приведенными расчетными и экспериментальными данными.

Несмотря на общий высокий уровень работы, к ней имеется ряд замечаний и пожеланий:

1. Экспериментальные исследования пиролиза и окислительного крекинга легких алканов (этана и пропана) и кинетические расчеты приведены для случая сильного разбавления исходных смесей азотом. Были получены убедительные результаты, но при этом было бы интересно узнать мнение автора о возможности применения полученных данных для разработки/усовершенствования реальных промышленных процессов.

2. В состав природного газа входят алканы C_1 - C_{5+} , однако в работе исследуются только C_1 - C_3 . Чем обусловлен выбор этих углеводородов? Рассматривается ли автором возможность распространения модели на более тяжелые углеводороды?

3. Очень приятно видеть, что автор для кинетических расчетов использует Российское программное обеспечение, однако приводить копии экрана с заданием начальных условий и результатов вычислений (рисунки 6,7 диссертации) считаю излишним, достаточно табличного представления этих данных.

4. В автореферате не хватает принципиальной схемы экспериментальной установки, она приведена в диссертации и, по-видимому, это связано с ограничением объема автореферата.

Высказанные замечания не затрагивают сути и основных выводов и ни в коей мере не снижают высокую оценку диссертационной работы А.С. Паланкоевой. Выполнена большая по объему работа, получены новые, оригинальные и достоверные экспериментальные результаты. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи в достаточной степени отражают суть и основные результаты работы.

Диссертация соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 г. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой определено влияние давления и гетерогенных процессов на окислительный крекинг легких алканов. Полученные автором результаты существенно расширяют возможности получения жидких продуктов окислительного крекинга без предварительной конверсии природного газа в синтез-газ. Автор диссертации Паланкоева Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

Официальный оппонент,
доктор химических наук,
заместитель директора по научной работе, главный научный сотрудник
лаборатории физико-химических методов исследования
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
(ИХН СО РАН)



 С.В. Кудряшов

Подпись г.н.с., д.х.н. Кудряшова С.В. заверяю:

Ученый секретарь ИХН СО РАН,
кандидат химических наук



А.А. Степанов

10 мая 2023 г.

Адрес: 634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4, ИХН СО РАН

Тел.: +7 (3822) 49-18-20

E-mail: ks@ipc.tsc.ru