

УТВЕРЖДАЮ

Директор ИНХС РАН

чл.-корр. РАН Максимов А.Л.



ОТЗЫВ

ведущей организации на диссертационную работу Паланковой Анны Сергеевны, «Влияние давления и гетерогенных процессов на окислительный крекинг легких алканов» на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ

1. Актуальность темы диссертации

Целью данной работы является определение роли давления и гетерогенных факторов в процессе окислительного крекинга легких алканов.

Химическая переработка природных и попутных газов, содержащих алканы C_1-C_{5+} представляет собой непростую задачу, поскольку реакционная способность таких алканов может различаться на порядки.

Некаталитический селективный окислительный крекинг является одним из перспективных направлений химической переработки природных и попутных газов. Процесс проводится в присутствии небольшой добавки воздуха при температурах 925–1025 К и практически не затрагивает его метановую составляющую. Всестороннее кинетическое исследование их механизма в сочетании с кинетическим моделированием радикально-цепных процессов является важным этапом для дальнейшего практического использования таких процессов. Оно должно включать экспериментальные исследования в сочетании с кинетическим моделированием радикально-цепных процессов, так как только экспериментальным путем невозможно установить все многообразие поведения таких сложных систем. Для решения данной задачи требуется адаптация и модификация существующих кинетических механизмов для адекватного описания поведения исследуемых систем в конкретных условиях. Однако число литературных механизмов,

описывающих окисление гомологов метана при умеренных температурах невелико, а в своих прогнозах они иногда достаточно сильно расходятся между собой. В связи с этим работа, выполненная Паланкковой А.С. по исследованию влияния давления и гетерогенных процессов на окислительный крекинг легких алканов на примере метана, этана и пропана является актуальной.

2. Значимость для науки результатов диссертационных исследований автора заключается в том, что диссертантом проведено моделирование парциального окисления метана в метанол, пиролиз этана и пропана, а также их окислительный крекинг с последующим моделированием данных процессов при помощи программного пакета Chemical Workbench. В известные литературные модели были добавлены реакции на поверхности реактора и показано, как влияет на моделирование их учет. Это обеспечило надежность полученных результатов и определило **научную новизну**. Диссертантом выполнен комплекс экспериментальных исследований и моделирование процессов пиролиза и окислительного крекинга этана и пропана в проточном реакторе в области умеренных температур (800–1100 К) при давлении 1–15 атм и 1-3 атм соответственно.

Показано, что в указанных диапазонах при термическом пиролизе лёгких алканов давление не влияет на степень превращения реагентов и выход конечных продуктов при постоянном времени контакта. С ростом давления возрастают концентрации всех компонентов в исходной газовой смеси, и наблюдаемый эффект постоянства концентраций указывает на пропорциональное возрастание скорости превращения реагентов. Для процессов окислительного крекинга этана и пропана установлено, что давление снижает температуру начала быстрой конверсии реагентов. В присутствии метана наблюдается резкое снижение образования оксидов углерода.

Разработана методика учета гетерогенных процессов на поверхности реактора. Показано, что дополнение механизмов NuigMech 1.1 и Ranzi блоком гетерогенных реакций с участием кислородсодержащих соединений в рассматриваемых условиях позволяет добиться количественного соответствия результатов моделирования экспериментальным данным.

3. Значимость для производства результатов диссертационных исследований, полученных автором, определяется в первую очередь тем, что показана возможность количественного кинетического описания процессов окисления легких алканов в реакторах лабораторного масштаба. Это открывает возможность использования получаемых результатов для анализа закономерностей этих процессов в реальных условиях и их оптимизации.

4. Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов

диссертации

Полученные результаты представляются крайне важными и актуальными для дальнейшего практического использования, поскольку проведенное исследование вносит существенный вклад в развитие теоретических основ окислительного крекинга легких алканов.

Данные по всестороннему кинетическому исследованию механизма в сочетании с кинетическим моделированием радикально-цепных процессов представляют большой интерес для специалистов, занимающихся переработкой легкого углеводородного сырья. Поэтому создание рентабельных методов химической переработки природных и попутных газов имело бы большой экономический эффект. Результаты, полученные диссертантом, могут быть использованы в ходе исследований, проводимых в научных организациях, например, ФГАОУ ВО «Российский государственный университет (РГУ) нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», ФГБОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», АО «СвНИИ НП» и др., а также непосредственно на производстве ООО «Газпром нефтехим Салават».

Диссертация состоит из введения, трех глав, основных результатов и выводов, списка литературы из 124 источников. Диссертация изложена на 120 страницах и включает в себя 49 рисунков и 8 таблиц.

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

В первой главе приведен обзор литературных данных, относящихся к влиянию различных параметров на процесс окисления легких алканов и, как следствие, на механизм этого процесса. Описаны подходы к моделированию и возможности редуцирования моделей. Обсуждаются имеющиеся в литературе данные о применимости различных кинетических баз данных к моделированию окислительного крекинга легких алканов.

Во второй главе приведена схема используемой лабораторной установки, описана методика проведения экспериментов, дано описание методов анализа состава исходных реагентов и продуктов превращения газовой хроматографией. Приведены характеристики используемых газов. Дано краткое описание анализируемых кинетических механизмов и возможных каналов влияния кварцевой поверхности реактора на исследуемые процессы. Описан пакет Chemical Workbench, на основе которого проводится кинетическое моделирование.

В **третьей главе** представлены результаты моделирования парциального окисления метана в метанол, выбраны модели, которые наиболее удовлетворительно описывают данный процесс.

Проведен пиролиз этана и пропан при атмосферном и повышенном давлении. Показана возможность кинетического моделирования данного процесса с высокой точностью.

Проведен окислительный крекинг этана и пропана с последующим моделированием. Показано, что в случае окислительного крекинга при моделировании необходимо учитывать гетерогенные реакции, которые идут на поверхности реактора. Приведены результаты моделирования с учетом данных реакций.

Полученные в работе результаты являются новыми. Их достоверность обеспечивается использованием широко апробированных современных методов исследования, анализом и корректным обобщением большого числа экспериментального материала, их согласованностью с представлениями, имеющимися в отечественной и зарубежной литературе по данной проблеме.

Полученные результаты полностью отражены в 14 публикациях в российских изданиях, в том числе входящих в перечень ВАК (6 публикаций). Материалы диссертации прошли апробацию на всероссийских и международных конференциях. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Работа выполнена на высоком научном и методическом уровне. Полученные результаты надежно обоснованы. В диссертации подробно представлены экспериментальные методы диагностики, а также результаты детального кинетического моделирования и методы построения кинетической модели.

Замечания:

В качестве замечания к работе можно высказать следующее:

1. Диссертант наблюдал интересный результат снижения образования оксидов углерода в присутствии метана (рис. 44), но, к сожалению, не объяснил этот факт, а ограничился приведением ссылки.
2. Фраза на с. 65 диссертации «...с ростом давления **возрастают концентрации** всех компонентов в исходной газовой смеси, и наблюдаемый эффект **постоянства концентраций...**» содержит внутреннее противоречие и, соответственно, является некорректной.

3. В формулировке цели работы использован неудачный термин «гетерогенные факторы» вместо более точного «гетерогенные процессы», употреблённого в названии.

4. В автореферате допущена опечатка в рис. 4б, поскольку приведённый рисунок отражает изменение концентрации водорода, а не метана.

5. В методической части диссертант употребляет термин «установка перепускного типа», который требует разъяснения.

Отмеченные недостатки не снижают теоретической и практической ценности работы Паланкоевой А.С.

Доклад Паланкоевой А.С. был заслушан и одобрен на заседании секции «Нефтехимия, кинетика и катализ» при Ученом совете ИНХС РАН, протокол № 1 от 05 мая 2023г.

Диссертация соответствует требованиям пунктам 9-17 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации N 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации No 335 от 21 апреля 2016 года, является научно - квалификационной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с определением влияния давления и гетерогенных процессов на окислительный крекинг легких алканов, имеющей важное значение для развития современной физической химии. Автор диссертации Паланкоева Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 – кинетика и катализ.

Отзыв подготовлен:

Главным научным сотрудником ИНХС РАН

Сектора №7

Лаборатории химии нефти и нефтехимического синтеза

доктором химических наук,

профессором



Колесниченко Наталия Васильевна

Адрес: 119991, Москва, Ленинский проспект, 29

Телефон: +7 495 955 41 97

E-mail: tips@ips.ac.ru

Наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Ордена Трудового Красного Знамени

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук