

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 процессов на окислительный крекинг легких алканов в олефиновые и кислородсодержащие соединения и моделированию процессов для установления и анализа основных закономерностей их протекания. Эта проблема является важной и актуальной в настоящее время поскольку спрос на низшие олефины непрерывно возрастает. Олефины являются ценным сырьем для производства ключевых продуктов нефтехимического синтеза, таких как оксиды этилена и пропилена, стирол, кумол, этилен-пропиленовые каучуки и т.п. Данные производства будут высокорентабельными вследствие практически неограниченных ресурсов получения лёгких алканов в производствах пиролиза вакуумного газойля и каталитического крекинга нефтяных остатков. В РФ существует большое количество малодебитных установок добычи сжиженного и природного газа, причем количество низконапорного природного газа исчисляется десятками и даже сотнями миллиардов кубометров, следовательно, требуется технология их переработки в местах газодобычи. Рентабельность подобных производств исключительно велика вследствие дешевизны перерабатываемого сырья (низконапорного природного газа). Исходя из вышеизложенного необходимо отметить актуальность, современность и своевременность выполняемой Паланкоевой А.С. диссертационной работы.

При этом темпы внедрения в промышленность подобных разработок будут определяться качеством результатов моделирования, глубиной и основательностью проработки разработанного процесса. Эффективность

внедрения в промышленность определяется надежностью разработанных моделей, в первую очередь кинетических моделей. Предложен оригинальный подход обработки качественной и количественной информации, на основании литературных данных и собственных экспериментальных исследований, позволяющий устанавливать непротиворечивые теории реакционной способности химических соединений, механизмы химических реакций и соответствующие им кинетические модели.

Диссертационная работа 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 обоснована 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 полученных результатов, апробация работы, личный вклад автора.

Первая глава диссертации представляет собой обзор литературы, в котором рассмотрены общие подходы к моделированию окислительных процессов в сложных углеводородных системах, влияние областей низких, средних и высоких температур на процесс моделирования окислительного крекинга легких алканов. Указано, какие процессы возможны на поверхности стенок реактора, рассмотрена роль давления в окислительном крекинге легких алканов. Представлены «аддитивный» и «комбинаторный» подходы к моделированию сложных многостадийных химических реакций. Обосновывается необходимость новых подходов построения аддитивных и комбинаторных моделей, а также необходимость редуцирования вновь создаваемых математических моделей.

Во второй главе диссертации описана схема лабораторной установки и режимы ее эксплуатации для проведения процессов пиролиза и

окислительного крекинга легких алканов. Приведены методы анализа углеводородных смесей, а также соединений – оксида и диоксида углерода, водорода, кислорода и расчет основных показателей процесса – конверсии реагентов, селективностей по углероду, кислороду, водороду и выхода продуктов. Рассмотрен программный пакет Chemical Workbench, при помощи которого проводилось кинетическое моделирование. Даны описания типичных кинетических моделей окисления легких алканов.

В третьей главе диссертации представлены экспериментальные данные и результаты моделирования процессов пиролиза и окислительного крекинга этана и пропана. Первоначально анализировался процесс парциального окисления метана в метанол и формальдегид, в качестве конкурирующих были выбраны 6 механизмов протекания реакции и соответствующие им кинетические модели. Получено удовлетворительное согласие результатов расчета и эксперимента для механизмов Веденеева и Ranzi, что подтверждает надежность используемых моделей при температурах меньших 1400 К. Последующие эксперименты при изучении пиролиза этана показали, что увеличение давления в диапазоне 1–15 атм не оказывает существенного влияния на степень превращения реагентов и выход продуктов реакции при постоянном времени контакта. Показано, что при моделировании процесса оксикрекинга этана имеет место занижение температуры начала быстрого роста конверсии реагентов вследствие протекания гетерогенных реакций пероксидных радикалов и пероксида водорода на поверхности стенки реактора. При их учете результаты расчета концентраций этана, этилена, кислорода, водорода по моделям NuigMech 1.1 и Ranzi отражают результаты эксперимента при давлениях 1 и 2 атм. Реакции пиролиза пропана при различных давлениях были проведены аналогичным образом, как и для пиролиза этана. Эксперименты по оксикрекингу пропана проводились при давлениях 1 и 3 атм. Показано при этом, что при повышении давления модели NuigMech 1.1 и Ranzi с учетом гетерогенных реакций на поверхности

реактора обнаруживают хорошее согласие результатов эксперимента и расчета.

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

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

1. В работе показано, что модель NuigMech 1.1 хорошо описывает экспериментальные данные оксикрекинга этана и пропана с учетом гетерогенных реакций на поверхности реактора, однако неясно проводилась ли проверка адекватности модели экспериментальным данным с использованием статистических критериев, например, Бартлетта.

2. В таблице 7 (стр. 79) представлены гетерогенные реакции, вводимые в модель NuigMech 1.1 и численные значения их параметров, однако непонятно с использованием каких методов проводилась оценка параметров модели.

3. Не указываются методы планирования кинетических экспериментов.

4. Не приведено обоснование выбора модели адиабатического реактора идеального вытеснения, необходимо пояснить как осуществлялась проверка режима идеального вытеснения в каталитическом реакторе?

5. В работе желательно было привести численные значения показателей анализируемых процессов по производительности и селективности по целевым продуктам.

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.

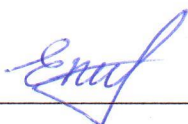
Диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 года, и «Изменений, которые вносятся в Положение о присуждении ученых степеней», утвержденных постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21 апреля 2016 года. Представленная диссертация является законченной научно-квалификационной работой, в которой определено влияние давления и гетерогенных процессов на окислительный крекинг легких алканов. Автор диссертации Паланкочева Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.14 — кинетика и катализ.

Официальный оппонент,

доктор технических наук,

профессор кафедры кибернетики химико-технологических процессов

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»



Е.В. Писаренко

Подпись Е.В. Писаренко заверяю:

Ученый Секретарь РХТУ им. Д.И. Менделеева
« 18 » мая 2023 г.



Н.К. Калинина

Адрес: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Тел.: +7 (495) 4952117

E-mail: pisarenko.e.v@muctr.ru