

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Руденко Александра Валентиновича «Физико-химические аспекты конверсии метанола на силикагелевых адсорбентах в установках очистки природного газа», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки)

Актуальность темы диссертационной работы

Современные требования к качеству и безопасности природного газа, поставляемому по морским участкам газопроводов, направлены на недопущение конденсации жидких и твердых веществ в трубопроводе, пролегающему по дну моря, для этих целей применяют установки подготовки газа к транспорту (УПГТ) адсорбционного типа с использованием силикагелевых адсорбентов. В процессе работы УПГТ образуется жидкий отход водного раствора метанола, который подлежит утилизации. Наличие метанола в отходе производства может оказывать негативное влияние на здоровье работников предприятия, а также приводит к образованию вредных выбросов в атмосферу при его утилизации на стационарной установке термического обезвреживания.

Диссертационная работа Руденко А.В. посвящена анализу физико-химических процессов, протекающих между компонентами природного газа при 280-290°C в режиме регенерации адсорбентов. Соискателем рассмотрены различные физико-химические аспекты, влияющие на содержание метанола в жидком отходе УПГТ, оценку каталитических свойств промышленных адсорбентов на утилизацию жидких отходов, а полученные результаты исследований были применены для оптимизации работы промышленной установки. Вышесказанное позволяет заключить, что диссертационное исследование Руденко А.В. является **актуальным**.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертационной работе

Соискателем выполнен значительный объем исследований в рамках логично спланированного эксперимента с использованием современного научного оборудования. Объем проведенных теоретических и экспериментальных исследований в полной мере позволил Руденко А.В. обосновать выносимые на защиту положения.

Выносимые на защиту положения соответствуют цели и задачам диссертационного исследования, имеют научную новизну, теоретически и экспериментально обоснованы. Выводы по диссертационной работе следуют из представленных результатов, обоснованы, логичны и представляются достоверными.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов общих выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Материал диссертации изложен на 146 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц и 36 рисунков, в списке цитируемой литературы 186 источников.

Во *введении* приведены обоснования актуальности выбранной тематики исследования, изложены положения, выносимые на защиту и составляющие научную новизну, теоретическую и практическую значимость. Кратко охарактеризована

методология проведенного исследования, структура диссертации, апробация полученных результатов.

В *обзоре литературы* проведен анализ известных теорий, концепций, подходов и направлений исследований по выбранной теме. Рассмотрены предпосылки, обуславливающие образование жидкого отхода, содержащего метанол, его негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека, способы утилизации водного раствора метанола, каталитическая активность алюмосиликатных цеолитных и аморфных катализаторов различного состава в реакциях с участием метанола, условия протекания реакций, влияющих на скорость и выход продуктов, механизмы химических реакций с участием метанола в присутствии алюмосиликатных катализаторов.

В *экспериментальной* части описаны объекты и методы исследования, приборы, материалы и реактивы, средства измерения, экспериментальная лабораторная установка, а также приведены описания методик исследования и программ работы оборудования.

Идентификация основных компонентов продуктов подготовки газа на УПГТ (жидкого отхода, газового конденсата и газа регенерации) проводилась методом газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. В результате было установлено присутствие веществ, которые «отсутствуют» в исходном газе, поступающем на УПГТ. Наличие этих веществ логично является основанием для предположения о протекании химических реакций в процессе работы промышленной установке.

Для оценки каталитических свойств промышленных адсорбентов, применяющихся в УПГТ, проведен цикл экспериментальных исследований с использованием лабораторной установки, на которой испытаны различные марки силикагелевых адсорбентов (НИАП-АОС, АСМ, АСМ-ВС, BASF КС-Trockenperlen) в диапазоне температур 120-290 °С. При этом все силикагелевые адсорбенты изучались в идентичных условиях, в условиях которых оценивались степени конверсии метанола в диметиловый эфир. Нужно отметить, что эти процессы контролировались и оценивались по данным газовой хроматографии ГХ-ПИД.

Для обоснования каталитической активности адсорбентов применяли методы рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа. В адсорбентах по данным рентгенофлуоресцентного анализа устанавливали концентрацию алюминия для расчета содержания оксида алюминия в адсорбентах. Методом рентгенофазового анализа устанавливали фазовый состав адсорбентов. Установлено, адсорбенты АСМ, BASF КС-Trockenperlen Н и BASF КС-Trockenperlen WS по результатам рентгенофазового анализа являются рентгеноаморфными, а марки адсорбентов НИАП-АОС и АСМ-ВС содержат кристаллическую структуру.

Полученные данные использовали для расчета силикатного модуля ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) адсорбентов, которые позволили установить, что промышленные адсорбенты основного слоя УПГТ по этому показателю соизмеримы с промышленными цеолитными катализаторами, обладающими высокой эффективностью при конверсии метанола в углеводороды и диметиловый эфир.

Данные, полученные на экспериментальной лабораторной установке, позволили установить, что наиболее высокими каталитическими свойствами обладают адсорбенты АСМ основного слоя с силикатными модулями от 35.2 до 41.8, обеспечившие конверсию метанола 88 % масс.

Результаты, полученные в лабораторных условиях, применены соискателем для снижения концентрации метанола в жидком отходе, образующемся при работе

промышленной установки подготовки газа к транспорту с технологией регенерации ADAPT. Особо следует отметить, что соискатель, используя полученные экспериментальные данные, в условиях соблюдения требований технологического регламента по эксплуатации промышленной установки, путем варьирования скорости потока газа регенерации со 100 тыс. м³/ч до 65 тыс. м³/ч через адсорбер, повысил время контакта паров метанола с адсорбентом, что позволило снизить концентрацию метанола в жидком отходе производства на 47.6 %.

Интересным представляется сравнение процесса очистки газа сорбционным способом с фронтальной хроматографией, где анализируемая смесь одновременно является подвижной фазой. Данная точка зрения закономерно позволила автору использовать элюотропный ряд Снайдера для силикагеля с целью прогнозирования расположения веществ внутри адсорберов, что было подтверждено в дальнейшем при проведении анализов компонентов газа на выходе из этих аппаратов. Полученные таким образом сведения позволили объяснить автору различное содержание метанола в жидких отходах, образующихся на УПГТ с традиционной противоточной регенерацией адсорбента и на УПГТ, спроектированных по технологии регенерации ADAPT, в которой направление движение газа регенерации совпадает с газом в режиме адсорбции.

Новизна диссертационного исследования заключается в том, что соискателем изучены физико-химические процессы, влияющие на снижение концентрации метанола в жидких отходах производства, в условиях регенерации адсорбентов на различных типах УПГТ. Установлены основные параметры, влияющие на эффективность конверсии метанола в ДМЭ и каталитические свойства силикагелевых адсорбентов в реакциях дегидратации метанола, метилирования сероводорода и ароматических углеводородов по результатам экспериментальных исследований и моделирования условий регенерации УПГТ.

Достоверность представленных результатов исследований обеспечена применением комплекса различных современных методов физико-химического анализа и методик выполнения измерений, охватывающих элементный и фазовый состав адсорбентов, качественный и количественный состав природного газа, газового конденсата, водного раствора метанола. Соискатель использовал данные методов рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа, газовой хроматографии с различными типами детекторов (МСД, ПИД, ПФД), синхронного термического анализа адсорбентов.

Практическая значимость результатов работы

Практическая значимость диссертационного исследования не вызывает сомнений. Разработаны рекомендации по регенерации адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту, позволяющие минимизировать содержание метанола в жидких отходах производства. Полученные автором результаты исследований по оптимизации работы промышленной установки подготовки газа к транспорту по морским участкам газопроводов привели к снижению концентрации метанола в жидких отходах на 47.6 % в режиме эксплуатации, допустимой технологическим регламентом установки.

Апробация работы

По результатам проведенных исследований опубликованы 5 статей, 6 тезисов докладов на научных конференциях, получен патент РФ. Результаты диссертационной работы обсуждены достаточно широко на ряде профильных научно-технических мероприятий.

Соответствие диссертационной работы заявленной научной специальности

Диссертационная работа Руденко Александра Валентиновича по научной концепции, содержанию и результатам исследований соответствует пп. 7 паспорта научной специальности 1.5.15 – Экология (химические науки).

Значение результатов диссертационной работы для науки и производства

Полученный в диссертационной работе Руденко Александра Валентиновича теоретический и экспериментальный материал представляет значительный интерес для разработчиков новых и совершенствующих действующие технологии очистки природного газа адсорбционным способом, позволяющих снизить негативное воздействие жидких отходов установок подготовки газа к транспорту на окружающую среду.

Запатентованный разработанный способ варьирования содержания метанола при регенерации адсорбента осушки природного газа (патент РФ № RU2771560C2) в настоящий момент готовится к внедрению в производство на КС «Казачья» Анапского ЛПУМГ ООО «Газпром трансгаз Краснодар».

Соответствие содержания автореферата основным положениям и выводам диссертационной работы

Содержание автореферата в полной мере отражает основные разделы и выводы диссертационной работы.

Замечания по диссертационной работе

Характеризуя диссертацию Руденко Александра Валентиновича необходимо отметить, что она представляет собой завершенную квалификационную научную работу. Достоверность полученных соискателем результатов не вызывает сомнений.

Вместе с тем, по работе имеются замечания, требующие пояснений, но принципиально не влияющие на достигнутый результат и положительную оценку работы:

1. В диссертационной работе на рисунке 20 на стр. 79 соискатель приводит схематическое расположение адсорбированных компонентов природного газа в адсорбере УПГТ где показано, что сероводород и меркаптаны расположены ближе к выходу из адсорбера, чем ароматические углеводороды, при этом в таблице 9 на стр. 76 где приводится состав природного газа на выходе из адсорбера УПГТ при различном времени адсорбции показано, что меркаптаны в исходном газе и в газе на выходе из адсорбера отсутствуют. В свою очередь, далее по тексту отмечается, что в составе газа дегазации и нестабильного газового конденсата и подтоварной (технологической) воды метантиол, этантиол присутствуют, без пояснения механизма образования и анализа динамики.

2. На странице 96 автор представляет результаты рентгенофазового анализа, которые подтверждают аморфное строение силикагелевых адсорбентов основного слоя, при этом в своих рассуждениях о механизме реакции межмолекулярной дегидратации метанола на страницах 32, 33, 42, 43 представлены схемы реакций, протекающих на цеолитных катализаторах, которые имеют упорядоченную (кристаллическую) структуру, что вызывает вопрос обоснованности применения данных иллюстраций для аморфных алюмосиликатов.

3. В таблице 17 на странице 103 показано существенное снижение конверсии метанола на адсорбентах АСМ при различном сроке их эксплуатации, в связи с этим было бы уместным указать в работе период эксплуатации адсорбента, на котором проводился эксперимент на промышленной установке, описанный на страницах 105–110.

Заключение

Отмеченные недостатки не снижают качество диссертационной работы в целом, не умаляют ее достоинств, не подвергают сомнению основные выводы, сделанные соискателем. Соискателю удалось решить ряд практически важных теоретических и практических решений по снижению антропогенного воздействия на окружающую среду путем конверсии метанола в УПГТ в менее опасные соединения, снижения его выбросов в окружающую среду за счет более эффективной утилизации. По объему, качеству проделанной теоретической и экспериментальной работы, научной новизне, актуальности и значимости полученных результатов диссертационная работа «Физико-химические аспекты конверсии метанола на силикагелевых адсорбентах в установках очистки природного газа» соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 N 842 (в ред. от 11.09.2021), предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Руденко Александр Валентинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки).

Заведующий кафедрой
технологии нефти и газа
ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный технологический
университет», д.т.н., профессор

Юрий Павлович Ясьян

Почтовый адрес:

350072, г. Краснодар, ул. Красная, д. 135, КубГТУ

Тел. 8-988-247-10-96 Эл. почта: yasyan@yandex.ru

7.11.2022



Подпись Ясьяна Ю.П.
Заверяю: Е.И. Каширина
Начальник центра
административного управления и контроля
Е.И. Каширина
« 20 » г.