

Отзыв

официального оппонента
на диссертационную работу Костиной Анны Сергеевны
«Превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах
в водо–метанольном отходе очистки природного газа», представленную на соискание
ученой степени кандидата химических наук по специальности
1.5.15 – Экология (химические науки)

Актуальность темы исследования.

Адсорбционный метод удаления паров воды и тяжелых углеводородов из природного газа с использованием модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) широко применяется при транспортировке газа по морским магистральным газопроводам. Данный способ реализован в таких крупных проектах, как «Голубой поток», «Северный поток» и «Турецкий поток». Регенерация насыщенного алюмосиликатного слоя от адсорбированных компонентов в процессе работы УПГТ сопровождается образованием жидкого водо–метанольного отхода, который в дальнейшем требуется утилизировать. Наличие метанола в отходах очистки природного газа может негативно влиять на здоровье сотрудников предприятий, а также на окружающую среду в целом. В представленном аналитическом обзоре показано, что на стадии регенерации модифицированного силикагеля на промышленной установке протекают побочные реакции, которые могут минимизировать антропогенное воздействие метанола на окружающую среду за счет снижения его концентрации в жидких отходах очистки природного газа.

Диссертационное исследование Костиной Анны Сергеевны посвящено изучению каталитических превращений метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах. Соискателем установлены состав и структурные характеристики модифицированных силикагелевых адсорбентов, оценено влияние физико–химических характеристик, физических факторов (температуры, скорости потока газа), а также газового конденсата на каталитическую активность адсорбентов в условиях превращения метанола, проанализированы причины снижения термокаталитической активности адсорбентов в процессе работы УПГТ. Вышесказанное позволяет заключить, что диссертационное исследование Костиной А.С. выполнено на актуальную тему.

Научная новизна диссертационного исследования.

Новизна диссертационного исследования заключается в исследовании процессов превращения метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа на адсорбентах с использованием различных кинетических моделей, установлении физико–химических параметров, оказывающих наибольшее влияние на термokatалитические превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах в водо–метанольном отходе очистки природного газа – удельная поверхность, элементный и фазовый состав, температура катализа, время работы адсорбентов.

Практическая значимость.

Диссертантом установлены оптимальные условия превращения метанола на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах, которые позволят минимизировать воздействие водо–метанольного отхода очистки природного газа на окружающую среду. Термokatалитические свойства адсорбента АСМ, проявленные в процессе конверсии метанола, показали перспективность его использования при транспортировке природного газа в промышленности по морским участкам магистральных газопроводов.

Степень обоснованности научных положений, выводов, достоверность полученных результатов.

Обоснованность научных положений и выводов, достоверность результатов диссертационной работы подтверждены с использованием современных методов физико–химического анализа – хроматографии, термического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, электронной микроскопии для получения экспериментальных данных, воспроизводимостью экспериментальных результатов и не противоречивостью с литературными данными по данной тематике, а также широким обсуждением полученных результатов.

Достоверность проведенных исследований подтверждается опубликованными работами в профильных научных журналах и выступлениях на международных и всероссийских конференциях. По результатам исследований опубликовано 8 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, а также 11 тезисов докладов в материалах научных конференций.

Соответствие диссертационной работы научной специальности.

Диссертационная работа Костиной Анны Сергеевны посвящена разработке экологически безопасных технологий, изучению процесса утилизации промышленного водо–метанольного отхода очистки природного газа, минимизации воздействия водо–метанольного отхода природного газа на окружающую среду конверсией метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах. По научной концепции, содержанию и результатам исследований соответствует п. 5 и 6 паспорта научной специальности 1.5.15 – Экология (химические науки).

Объем и структура диссертации. Оценка структуры диссертации.

Диссертационная работа написана в традиционном стиле и состоит из списка сокращений, введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждений полученных результатов, общих выводов, приложений и списка цитируемой литературы из 196 наименований. Диссертация изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 19 таблиц и 33 рисунка.

Во введении приведены обоснования актуальности тематики исследования, изложены положения, выносимые на защиту и составляющие научную новизну, практическую и теоретическую значимость. Кратко охарактеризована методология проведенного исследования, апробация полученных результатов.

В литературном обзоре соискателем обсуждено влияние состава и структурных характеристик кислотно–основных катализаторов, а также физических факторов (температуры, давления и скорости потока) на конверсию метанола в безводных средах. Проведен анализ кинетических моделей для расчета скорости термokatалитических превращений метанола в диметиловый эфир на цеолитах и оксиде алюминия. Приводятся описание моделей, а также способов оценки энергии активации конверсии метанола в диметиловый эфир на катализаторах. Рассмотрены предпосылки образования жидкого водо–метанольного отхода на УПГТ, его негативное влияние на окружающую среду и на здоровье человека, химические процессы, протекающие на промышленной установке, а также механизмы метилирования аренов метанолом/диметиловым эфиром и тиолирования низших спиртов. Отдельно в обзоре обсуждены причины снижения каталитической активности силикагелевых адсорбентов в конверсии метанола в диметиловый эфир.

В экспериментальной части описаны объекты и методы исследования, приборы, материалы и реактивы, средства измерения, экспериментальная установка для изучения термokatалитических превращений метанола, приведены описания методик исследования и программ работы оборудования.

Соискателем изучены термokatалитические превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах с применением лабораторной установки проточного типа при атмосферном давлении. Это позволило выявить основные определяющие процесс показатели, к которым были отнесены структурные свойства, элементный и фазовый составы адсорбентов, а также физические факторы (температура и скорость потока газа). Наиболее активным катализатором превращений метанола оказался адсорбент АСМ с аморфной структурой, в то время как кристаллические адсорбенты АСМ ВС и НИАП-АОС были относительно инертными в изучаемых условиях.

Несомненный научный интерес представляла оценка термokatалитических превращений метанола на модифицированных адсорбентах по зависимостям концентрации метанола от времени нахождения реакционной смеси в реакторе с применением различных кинетических моделей, а также установление взаимосвязи между энергией активации и скоростью превращения метанола. Следует отметить, что энергии активации термokatалитических превращений оценены по Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры и от соотношения Si/Al.

Диссертантом установлены основные причины снижения термokatалитической активности адсорбентов в условиях конверсии метанола в процессе работы УПГТ, а также оценена возможность частичного восстановления каталитических свойств отработанных адсорбентов АСМ методом непрерывной экстракции сорбированных компонентов ацетоном. Накопление в адсорбентах газового конденсата, компонентов органического происхождения и серы приводило к снижению удельной поверхности образцов и блокировке каталитических центров.

Автором также выявлено, что образующаяся на УПГТ углеводородная фаза – газовый конденсат влияет на превращения метанола, снижая каталитическую активность адсорбентов в конверсии метанола в диметиловый эфир. Это обусловлено присутствием в составе газового конденсата углеводородов, которые способны на стадии высокотемпературной регенерации к образованию коксовых отложений, и изменением удельной поверхности адсорбентов при постоянстве фазового состава и концентрации оксида алюминия.

Характеризуя диссертационную работу Костиной Анны Сергеевны, следует отметить, что она представляет собой завершенную квалификационную научную работу, а достоверность полученных соискателем результатов не вызывает сомнений. Вместе с тем, по работе имеются замечания, требующие пояснений, но принципиально не влияющие на достигнутые результаты и на положительную оценку диссертации:

1. Так как предметом исследования является водно-метанольный раствор (утилизат), то считаю, что в литературном обзоре диссертант могла бы уделить внимание не только превращениям метанола в безводных средах, но и затронуть, при его наличии, данные о преобразовании метанола в средах, содержащих воду в газовой или в жидкой фазе.

2. При идентификации продуктов термокаталитических превращений метанола соискатель использовала сравнение масс-спектров определяемых соединений с библиотечными масс-спектрами из компьютерных баз данных NIST.08L и WILEY8. Такая процедура носит вероятностный характер, и соискателю следовало в текст диссертации включить параметр вероятности, с которым ассоциируется идентифицируемое соединение.

3. В п. 3.4. диссертации оценка возможности химической регенерации каталитических свойств отработанных адсорбентов проводилась ацетоном. Однако не обсуждается его выбор в этом качестве, и возможна ли оптимизация регенерации при влиянии на нее других физико-химических факторов (температура, природа растворителя, время выдержки и др.).

4. При описании эксперимента по влиянию КГС на характеристики адсорбента (п. 3.5. диссертации) непонятно для какой фазы проводили измерения, причем в процедуре подготовки экспериментальной модели используется общий термин «обработка», не характеризующий фазовый состав, хотя изучаемые системы являются 3-х мерными пористыми телами, для которых употребляется термин «пропитка».

5. Имеются некоторые стилистические погрешности при оформлении диссертации: вместо термина «плато» в рентгенофазовом анализе предпочтительнее использовать термин «размытое гало» (стр. 59), а вместо термина «обработка» для 3-х мерных пористых тел следует употреблять термин «пропитка» (стр. 84–86).

Заключение.

Диссертационная работа Костиной Анны Сергеевны является завершенной научно-квалификационной работой, посвящена решению актуальной экологической проблемы, и содержит решение важной научно-практической задачи — минимизации воздействия водо-метанольного отхода природного газа на окружающую среду в условиях превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах. Выносимые на защиту положения и сформулированные в диссертации выводы строго аргументированы, и подтверждены теоретическими и экспериментальными данными.

Содержание автореферата и опубликованных трудов соискателя полностью отвечает содержанию диссертации.

Диссертационная работа Костиной Анны Сергеевны посвящена изучению процесса утилизации промышленного водо–метанольного отхода очистки природного газа, минимизации воздействия водо–метанольного отхода природного газа на окружающую среду конверсией метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах. По научной концепции, содержанию и результатам исследований соответствует п. 5 и 6 паспорта научной специальности 1.5.15 – Экология (химические науки).

С учетом вышеизложенного считаю, что диссертационная работа Костиной Анны Сергеевны «Превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах в водо–метанольном отходе очистки природного газа» является завершенным квалификационным научным исследованием, выполненным на актуальную тему на высоком научном уровне, обладает научной новизной и практической значимостью и соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9–14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 20 марта 2021 г. № 426, а ее автор, Костина Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки).

Официальный оппонент:

кандидат химических наук, ведущий
специалист ООО «Интеллектуальные
композиционные решения»

27.08.2024 г.



Петров Николай Николаевич

Почтовый адрес:

350063, г. Краснодар, ул. Коммунаров, д. 31/1

Тел.: 8(861)220-12-09

E-mail: nikpetrov@intelcor.ru