

ОТЗЫВ

официального оппонента Занозиной Ирины Интерновны
на диссертационную работу Костиной Анны Сергеевны
**«Превращение 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)

Отзыв составлен на основании изучения диссертации, автореферата, ряда работ по теме исследования, опубликованных в печати.

1. Актуальность темы диссертационной работы.

Природный газ – основа мировой энергетики. Добыча природного газа, подготовка природного газа к перекачке, транспорт природного газа до потребителя – традиционные производственные процессы. Однако, чтобы осуществить данный цикл без ущерба окружающей среде, учеными, технологами, специалистами конкретных направлений деятельности (аналитики, экологи, химики) решаются сложные задачи с внедрением в практику промышленных предприятий уникальных технических и методических разработок, способствующих охране окружающей среды.

Актуальность диссертационной работы Костиной Анны Сергеевны очевидна, поскольку диссертантом выполнены сопоставительные исследования по изучению превращения *метанола* водо-метанольного отхода процесса очистки природного газа (ПГ) на ряде модифицированных отечественных (АСМ, АСМ ВС, НИАП-АОС) и зарубежных (BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen H) адсорбентов с целью снижения рисков экологических катастроф и проведения эффективной утилизации отходов установки подготовки газа к транспорту (УПГТ) по магистральным трубопроводам, включая морские участки.

Костиной А.С. получены новые, ранее неизвестные данные в ходе изучения каталитической активности выше названных адсорбентов и при выполнении кинетических исследований термокatalитических превращений метанола на адсорбентах в водо-метанольном отходе в условиях лабораторного эксперимента.

Диссертационное исследование А.С. Костиной является продолжением цикла работ научной школы профессора Темердашева З.А., когда сочетание чётко спланированного эксперимента, результатов комплексного инструментального анализа (хроматография, сканирующая электронная микроскопия, спектральный, термический анализ и др.) и приемов математического моделирования приводит к требуемому эффекту, что подтверждает перспективность и актуальность темы.

2. Научная новизна полученных результатов и выводов.

Научная новизна работы Костиной А.С. заключается в следующем:

- Установлено, что удельная поверхность, элементный и фазовый состав адсорбента, а также температура катализа и продолжительность рабочего процесса играют значимую роль в *термокаталитическом превращении* метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах в водо-метанольном отходе очистки природного газа;
- Рассчитаны значения *скоростей превращения метанола и энергии активации* на изучаемых адсорбентах в диапазоне температур 160-290⁰С и скорости потока 1200 мл/мин на основе экспериментальных данных;
- Изучены *термокаталитическом превращении* метанола в водо-метанольном отходе и показано, что кинетические реакции на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF КС-Trockenperlen Н, BASF КС-Trockenperlen Н имеют *первый порядок*, на адсорбенте на основе оксида алюминия НИАП-АОС – *второй порядок*.

3. Практическая значимость состоит в следующем:

- Показана наибольшая эффективность конверсии метанола в водо-метанольном отходе очистки природного газа на силикагелевом адсорбенте АСМ, что позволяет рекомендовать данный отечественный адсорбент для использования на УПГТ при транспортировке природного газа на морских участках магистральных трубопроводов;
- Разделы диссертационной работы: «обзор литературы», «средства и методы анализа» рекомендованы для применения в учебном процессе вузов по соответствующим специализациям.

4. Степень обоснованности научных положений и достоверность результатов.

Обоснованность научных положений, выносимых на защиту, достоверность результатов и сделанных на их основании выводов не вызывают сомнений.

Экспериментальная часть диссертационного исследования выполнена с применением современных средств измерений и анализаторов, оснащенных программным обеспечением для обработки результатов измерений и базами данных для идентификации соединений: лабораторной установки проточного типа, имитирующей рабочий процесс и т.д. (гл.2)

Научные результаты, полученные диссертантом, представлены в 19 печатных трудах, в том числе 8 статей в журналах, рекомендованных ВАК Миннауки и высшего образования России, 11 тезисах докладов научно-технических российских и международных конференциях и форумах в период 2019-2023г.г.

Диссертационное исследование выполнялось в рамках проекта Госзадания Минобрнауки РФ № FZEN-2020-0022 и FZEN-2023-0006 с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВО «КубГУ».

5. Соответствие диссертационной работы научной специальности

Диссертационная работа Костиной А.С. соответствует паспорту специальности 1.5.15 – Экология (химические), п. 5 и 6.

Автором детально изучен процесс утилизации вредного водо-метанольного отхода технологической установки очистки природного газа, выполнены теоретические расчеты, подтвержденные массивом экспериментальных данных при выборе эффективного адсорбента, предложен к применению в производственном процессе отечественный адсорбент силикагелевый АСМ, обеспечивающий наибольшую конверсию метанола, что даст возможность минимизировать экологические риски при транспортировании природного газа по магистральным трубопроводам - наземным и морским.

6. Оценка содержания диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, общих выводов. Изложена на 124 страницах, включает 19 таблиц, 33 рисунка, список сокращений, Приложения А-Д. Библиографический список содержит 196 источников.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, поставлены цели, задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость работы как для производства, так и для популяризации результатов диссертационных исследований в рамках научно-технических форумов различного уровня.

Первая глава классически является обзором литературных источников по теме диссертации. В данной главе автор рассматривает общие сведения о конверсии основного объекта диссертационного исследования – метанола, который применяется в качестве ингибитора гидратообразования на газодобывающих предприятиях. Детально описывает каталитические превращения метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) и углеводороды, а также химические реакции в технологическом процессе подготовки газа. В одном из подразделов диссертант сравнивает процессы очистки природного газа на зарубежных газопроводах с технологией, внедренной на УПГТ КС «Краснодарская», где на стадии регенерации метанол концентрируется в продуктах очистки и появляется актуальная возможность проведения конверсии метанола в ДМЭ со снижением вредных выбросов. На основании литературной проработки сформулирована главная и конкретная цель

диссертационного исследования – минимизация воздействия водо-метанольного отхода в процессе подготовки природного газа к транспортировке на окружающую среду.

Вторая глава – объединяет информацию об объектах и методах исследования с экспериментальной частью работы.

В качестве объектов диссертационного исследования приняты ряд образцов модифицированных силикагелевых адсорбентов, адсорбент на основе оксида алюминия; метанол, конденсат газовый стабильный (КГС), образующийся на УПГТ.

В разделе «Методы анализа исследуемых адсорбентов» наряду с описанием приборно-методической базы приводятся результаты оценки качества адсорбентов исходных и работавших во времени от 4-х до 33 месяцев.

Для наглядности применения конкретного лабораторного оборудования в ходе эксперимента и сопоставлении характеристик/свойств изучаемых объектов приводится иллюстративный материал в виде дифрактограмм, рентгеновских спектров, изображений поверхностей образцов, полученных на электронном микроскопе, ИК-спектров, термограмм (ТГ, ДСК) и т.д.

В качестве «инструмента», обеспечивающего изучение термokatалитического превращения метанола на силикагелевых адсорбентах, используется лабораторная установка проточного типа: схема приведена (с. 55, рис.16) с кратким описанием действий оператора-исполнителя. Изучение влияния «конденсата газового стабильного» на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов АСМ в условиях конверсии метанола проводили на модельных объектах с учетом условий работы одного цикла адсорбента промышленной установки.

Аналитический контроль процесса конверсии метанола проводили с применением лабораторного хроматографа отечественного производителя, идентификацию продуктов реакции – методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором на основе библиотечных масс-спектров из компьютерных баз данных.

В **третьей главе** представлены основные результаты диссертационного исследования, обсуждение которых идет с учетом отличия известных систем от *изучаемой* диссертантом в том, что превращения метанола протекают *в водо-метанольном отходе очистки природного газа на модифицированных силикагелевых адсорбентах в процессе регенерации* на УПГТ.

В ходе диссертационных исследований установлена стабильность и неизменность фазового состояния адсорбентов в процессе эксплуатации. При изучении и сопоставлении значений удельной поверхности, удельного объема пор и содержания оксида алюминия сделано предположение, что каталитическая активность исследуемых адсорбентов зависит

от концентрации алюминия с поверхностными ОН-группами. Максимальная каталитическая активность зафиксирована у аморфного адсорбента АСМ с содержанием 4,2 % оксида алюминия, который обеспечил конверсию метанола 89% масс. с выходом ДМЭ 47% масс. В работе приведены сравнительные данные по каталитической активности исследуемых отечественных и зарубежных адсорбентов в зависимости от времени работы (с.62, таб.13), а также гистограммы выхода ДМЭ от температуры и времени работы адсорбента на УПГТ. В качестве побочных продуктов термокаталитического превращения метанола идентифицированы следующие соединения: метаналь (формальдегид), диэтиловый эфир (ДЭЭ), ацетон, метилацетат и этанол. Однако при 290⁰С и скорости насыщенного метанолом потока азота 1200 мл/мин побочные продукты в газовой среде образовывались только на начальной стадии конверсии.

При изучении кинетики превращений метанола на исследуемых адсорбентах построены зависимости обратного содержания метанола от времени нахождения реакционной смеси в реакторе. Полученные зависимости логарифма содержания метанола от времени контакта в реакторе при 160, 200, 240, 290 ⁰С на адсорбентах марок АСМ и BASF, соответствуют *первому порядку реакции*, а для адсорбента на основе оксида алюминия (НИАП-АОС) - *второму*.

Заслуживают внимания исследования работавших адсорбентов. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) показал накопительный характер содержания серы на поверхности АСМ по мере увеличения срока эксплуатации (рис.25), ИК-спектральные исследования указывают на вероятность «загрязнения» углеводородами адсорбента после 33 месяцев работы и др. Кроме того, диссертантом выполнена оценка возможности восстановления каталитических свойств отработанных АСМ.

Отдельно Костиной А.С. рассматривается влияние «углеводородной фазы», образующейся в водо-метанольной смеси при удалении паров жидких углеводородов на УПГТ. Эксперимент по оценке порометрических характеристик, содержания оксида алюминия, а также влияния КГС на каталитическую активность модифицированных силикагелевых адсорбентов АСМ, выполнялся с использованием модельных образцов: АСМ исходный; АСМ с метанолом; АСМ с метанолом, КГС, водой. В ходе длительного эксперимента - 20 циклов работы в диапазоне температур 120-290⁰С; выведены зависимости конверсии метанола и выхода ДМЭ, подтверждающие суммарное влияние «КГС и воды» на каталитическую активность изучаемого адсорбента.

6. Выводы, сделанные на основании результатов исследований, соответствуют научным положениям, цели и задачам диссертационной работы.

7. Замечания по работе:

Прорабатывая текст диссертационной работы Костиной Анны Сергеевны, сопоставляя с иллюстративным материалом, *только один факт* вызвал сомнения: в подразделе 3.5 со ссылкой на работу авторского коллектива Васюков Д.А и др. (Особенности протекания химических процессов при различных технологиях регенерации адсорбентов на установке подготовки газа к транспорту) приведена хроматографическая информация в виде гистограммы (с.83, рис.30 - Содержание идентифицированных компонентов КГС) от этана (C_2H_6) до пентадекана ($C_{15}H_{32}$) с температурой кипения $270,6^{\circ}C$ и гексаметилбензола с температурой плавления $165,5^{\circ}C$ и кипения $263,4^{\circ}C$. Конкретизирую вопросы: термин «конденсат газовый стабильный (КГС)» в настоящей работе автор относит к «газовой фазе» или КГС согласно терминологии ГОСТ Р 54389-2011 «Конденсат газовый стабильный. Технические условия»? Приводит «картинку» из литературного источника [13], а не реальную хроматограмму «газового конденсата», получаемого и отобранного в процессе работы проточной лабораторной установки? Необходимо пояснение.

Указанное выше замечание не носят принципиального характера и не снижает научную новизну и практическую ценность результатов, полученных А.С. Костиной.

8. Соответствие автореферата содержанию диссертации

Автореферат по структуре, содержанию и оформлению соответствует требованиям ВАК РФ. Текст, иллюстрации, заключение автореферата соответствуют полностью материалам, изложенным в диссертации.

9. Заключение

Считаю, что диссертационная работа Костиной Анны Сергеевны **«Превращение метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах в водо-метанольном отходе очистки природного газа»** является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему, по научной новизне, практической значимости и объему выполненных исследований соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 г. № 842 с изм. Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования имеют существенное значение для интенсификации и модернизации топливно-энергетического комплекса (ТЭК) страны и снижения рисков загрязнения окружающей среды.

Автор диссертации Костина Анна Сергеевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 - Экология (химические науки).

Официальный оппонент

Доктор технических наук
(02.00.13-Нефтехимия),
начальник отдела оценки качества нефти и
нефтепродуктов –испытательного центра
«Нефть, нефтепродукты и химреагенты»
АО «Средневолжский научно-
исследовательский институт по
нефтепереработке»
Адрес: 446200, г. Новокуйбышевск,
ул. Научная, 1
E-mail: zanozinaii@sni.rosneft.ru
+79272004383

 / Занозина Ирина Интерновна

Подпись Занозиной И.И. заверяю

Ведущий специалист сектора по
персоналу и социальным программам
АО «СвНИИНП»
«11» сентября 2024 г.



/ О.М. Соловьева /