

УТВЕРЖДАЮ
Проектор по научной и
инновационной работе
ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной
технический университет»,
к.т.н., доцент

Р.У. Рабаев
2022 г.



ОТЗЫВ

ведущей организации

на диссертацию 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)

1. Актуальность темы диссертации.

Качество природного горючего газа, транспортируемого по морским участкам магистральных трубопроводов, должно отвечать повышенным требованиям, которые исключают конденсацию жидких и твердых веществ. Наиболее эффективным способом удаления паров воды и жидких углеводородов из транспортируемого газа является адсорбция на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ) с использованием силикагелевых адсорбентов различных марок. При этом регенерация адсорбентов, которая осуществляется при температурах 280–290 °С, сопровождается протеканием химических реакций между адсорбированными компонентами с образованием веществ, отсутствующих в поступающем на УПГТ природном горючем газе (диметиловый эфир (ДМЭ), диметилсульфид (ДМС), тетра-, пента- и гексаметилбензолы). В связи с этим актуальность приобретает изучение химических процессов взаимодействия веществ и оптимизация условий протекающих на этапе регенерации адсорбентов УПГТ, позволяющие снизить концентрации метанола в жидких отходах

(технологической воде) и нивелировать содержания сероводорода во вредных выбросах, отходах и продукции – газовом конденсате стабильном.

2. Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации:

Соискателем изучены физико-химические процессы, влияющие на содержание метанола в жидких отходах производства, протекающих в условиях регенерации адсорбентов УПГТ. Автором установлены основные параметры, влияющие на эффективность конверсии метанола в ДМЭ и каталитические свойства силикагелевых адсорбентов в термокаталитических превращениях метанола, метилирования сероводорода и ароматических углеводородов по результатам экспериментальных исследований и моделирования условий регенерации УПГТ.

Личный вклад автора состоит в планировании и проведении экспериментальных и теоретических исследований; обработке и интерпретации результатов, подготовке публикаций и докладов, практической апробации результатов, формулировке защищаемых положений и выводов.

Положения, выносимые на защиту:

1. сравнительный анализ компонентов поступающего на УПГТ исходного газа и продуктов, образующихся в процессе работы установки;
2. результаты исследований по распределению компонентов природного газа в адсорберах УПГТ, теоретическое обоснование и экспериментальные данные;
3. обоснование причин и условий протекания химических реакций в адсорберах УПГТ в режиме регенерации адсорбентов;
4. результаты исследований конверсии метанола в ДМЭ и установление факторов, влияющих на эффективность регенерации применяемых на УПГТ адсорбционного типа силикагелевых адсорбентов;
5. результаты исследований по оптимизации регенерации адсорбентов, регулированию содержания метанола в жидких отходах УПГТ.

3. Значимость для науки и производства (практики) полученных автором диссертации результатов:

В качестве теоретической значимости диссертационного исследования можно отметить расширение методологии комплексного подхода по минимизации содержания метанола в жидких отходах производства на промышленных установках подготовки природного газа к транспорту.

Соискателем разработаны рекомендации по оптимизации технологических режимов процесса регенерации адсорбентов на УПГТ, позволяющие минимизировать содержание метанола в жидких отходах производства. При повышении эффективности конверсии метанола в ДМЭ на используемых в качестве катализаторов силикагелевых адсорбентах на промышленной установке подготовки газа к транспорту происходит снижение концентрации метанола в жидком отходе на 47,6 % в режиме эксплуатации, допустимом технологическим регламентом установки.

4. Обоснованность и достоверность научных положений, выводов и заключений:

Степень достоверности результатов, научных положений и выводов, содержащихся в диссертационной работе, подтверждается интерпретацией литературных и экспериментальных данных по теме исследования, применением современных методов исследования, таких как хроматография, рентгенография и др., согласованностью теоретически ожидаемых и экспериментально полученных результатов, их воспроизводимостью и непротиворечивостью известным данным из литературных источников. Диссертационные исследования выполнялись с использованием приборного парка ЦКП «Эколого-аналитический центр» ФГБОУ ВО «КубГУ».

5. Перспективы использования диссертационной работы:

Полученные Руденко А.В. практические результаты, в первую очередь, могут быть использованы на ООО «Газпромтрансгаз Краснодар», а также промышленными предприятиями в сфере добычи и переработки природного газа,

высшими учебными заведениями и научными институтами, занимающиеся исследовательскими и производственными проблемами химии и переработки нефти и газа.

6. Оценка содержания и структуры диссертационной работы

Диссертационная работа Руденко А.В. состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, содержащих выводы и заключения, списка литературы и приложений. Она изложена на 146 страницах печатного текста и включает в себя 18 таблиц и 36 рисунков. Библиографический указатель содержит 186 наименований цитируемой литературы.

Во введении обоснована актуальность и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования, научная новизна и положения, выносимые на защиту.

В первой главе анализируются литературные и нормативные данные по способам подготовки природного газа к транспорту, их преимущества и недостатки. Отдельно рассмотрены условия регенерации адсорбентов на установках подготовки газа к транспорту. Приводятся данные о присутствии метанола в природном газе в результате использования в качестве ингибитора на газодобывающих предприятиях России в условиях низких температур, об образовании промышленных отходов, содержащих метанол, и способах утилизации. Проведен анализ условий, способствующих протеканию конверсии экологически опасного метанола в ДМЭ и побочные продукты процесса, а также обсуждены кислотно-основные катализаторы указанной реакции. Рассмотрены механизмы химических реакций с участием метанола в присутствии алюмосиликатных катализаторов методами спектроскопии ядерного магнитного резонанса и высокотемпературной ИК-Фурье спектроскопии. Отмечена необходимость утилизации образующегося при работе установок газа к транспорту жидкого метанольного отхода на стационарной установке термического обезвреживания.

В экспериментальной части подробно описаны объекты исследования, их происхождение, а также изложены методические подходы и аналитическое оборудование.

В третьей главе приведены данные по компонентному составу природного газа, поступившего и подготовленного на УПГТ и УПГТ-2, а также на выходе из адсорбера «D» УПГТ при различном времени адсорбции в сравнении с исходным газом. Показано распределение адсорбированных компонентов природного газа в адсорбере УПГТ, приведены данные по компонентам газового конденсата стабильного и технологической (подтоварной) воды. Изучено влияние температуры и скорости потока реакционной смеси на конверсию метанола в присутствии промышленных адсорбентов при атмосферном давлении. Продемонстрировано снижение содержания метанола в технологической (подтоварной) воде при уменьшении скорости потока газа регенерации при 285–290 °С.

Диссертация завершается выводами, которые в полной мере соответствуют поставленным целям и задачам работы.

7. Подтверждение основных результатов диссертации в опубликованных работах

Основные результаты диссертационного исследования изложены соискателем в статьях профильных научных журналов, материалах научных конференций. По результатам исследований опубликованы 5 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, 6 тезисов докладов в материалах научных конференций, а также получен патент РФ на изобретение.

8. Замечания по диссертационной работе

1. В литературном обзоре, стр. 54, раздел 1.6, указывается, что каталитические свойства переходных форм оксидов алюминия в термокаталитических процессах превращения метанола определяются рядом структурных характеристик, в частности, их удельной поверхностью, удельным

объемом пор, распределением пор по размерам. Однако такие данные не приведены в работе.

2. При описании схемы лабораторной установки на стр. 69 для изучения термокаталитических процессов конверсии метанола в диметиловый эфир не понятно, поддерживается ли стабильность содержания метанола во времени и при изменении потока.

3. Результаты каталитической активности промышленных адсорбентов различных марок (таблицы 15 и 16) и рентгенофазового анализа (рисунок 32) показали, что их каталитическая активность в процессе конверсии метанола проявляется при использовании адсорбента с выраженной аморфной формой. С другой стороны, соискатель в литературном обзоре диссертации при рассмотрении механизмов конверсии метанола в диметиловый эфир и другие побочные продукты, анализе влияния температуры, потока и давления в УПГТ на конверсию метанола, влияния структуры адсорбентов на протекание физико-химических процессов на их поверхности (разделы 1.4–1.6) анализирует применение для этих целей катализаторов с кристаллической структурой – алюмосиликаты, силикоалюмофосфаты, цеолиты и т.д. Хотелось бы получить у автора причину выбора указанных катализаторов с выраженной аморфной формой.

Указанные замечания не снижают общей ценности результатов диссертационного исследования, полученные основные результаты в должной мере аргументированы и обоснованы.

9. Общая оценка работы

Диссертационная работа Руденко А.В. выполнена на высоком научном уровне и имеет важное научно-практическое значение. Текст диссертации написан грамотным научным языком с соблюдением научного стиля изложения материалов.

Диссертационная работа выполнена на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» и представляет цельную и завершенную работу, посвященную изучению взаимодействия веществ и физико-химических процессов в установках подготовки газа к транспорту (УПГТ), снижению содержания

метанола в жидких отходах, а также протекающих между компонентами природного газа процессах при регенерации адсорбентов. Руденко А.В. провел анализ компонентного состава газового конденсата стабильного и технологической (подтоварной) воды, показано распределение адсорбированных компонентов природного газа в адсорбере УПГТ. Изучено влияние содержания оксида алюминия в промышленных адсорбентах различных марок, их фазового состава, скорости потока реакционной смеси и температуры на каталитический процесс конверсии метанола в диметиловый эфир (ДМЭ). Обсуждена возможность применения полученных зависимостей для снижения концентраций метанола в технологической (подтоварной) воде на промышленной УПГТ.

Диссертация Руденко А.В. на тему «Физико-химические аспекты конверсии метанола на силикагелевых адсорбентах в установках очистки природного газа» направлена на исследования физико-химических аспектов оценки и регулирования антропогенного воздействия содержания метанола в жидком отходе производства, протекающие в условиях регенерации адсорбентов УПГТ на живую природу и минимизацию его воздействия на окружающие экосистемы. Диссертация отвечает требованиям пунктов 9-11, 13, 14 Постановления Правительства РФ от 24.09.2013 № 842 «О порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Руденко Александр Валентинович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 - Экология (химические науки).

Доклад соискателя был обсужден на заседании кафедры «Прикладная экология» ФГБОУ ВО УГНТУ 03 ноября 2022 г., протокол №4.

И.о. заведующего кафедрой
«Прикладная экология» УГНТУ,
д.т.н. (специальность 25.00.19, 05.26.03)



Дудников Юрий Владимирович

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный
нефтяной технический университет»,
кафедра «Прикладная экология»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1
Тел./факс (347) 243-17-37,
e-mail: kafedra_ecologia@mail.ru