

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Хамроева Фаридуна Бегмуродовича на тему «Кинетика паро-углекислотной конверсии углеводородов, рациональные способы и катализаторы производства технологического газа», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04-физическая химия

Разработка нового способа конверсии углеводородов в трубчатом реакторе без сжигания топлива, высококачественного катализатора, способного выдерживать высокие напоры газового потока, изучение кинетики конверсии метана на исследуемых катализаторах, а также нахождение формы и размеров катализатора, обеспечивающих наибольшую скорость реакции конверсии углеводородов и наименьшее гидравлическое сопротивление слоя в реакторе, являются актуальными вопросами повышения эффективности конверсии углеводородов разными окислителями в производстве технологического газа, применяемого в дальнейшем для производства аммиака, карбамида и спиртов. Именно такие удачные задачи является актуальной в диссертационной работе Хамроева Ф.Б.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.

Диссертационная работа Хамроева Ф.Б. выполнена с учётом современных требований исследовательских работ. Интерпретация полученных результатов даётся в соответствии современным представлениям физической химии, химической технологии, экологии и охраны окружающей среды. Основные выводы и положения диссертации достаточно обоснованы полученным экспериментальным материалом. Результаты исследования могут быть использованы специалистами в области физической химии, химической технологии и экологии.

Научная новизна работы заключается в том, что углекислый газ и водяной пар аналогично влияют на скорость конверсии метана и скорость реакции метана с водяным паром, углекислотой и со смесью H_2O+CO_2 описывается одинаковым экспериментальным кинетическим уравнением; катализатор на носителе

из нитрида алюминия является мелкопористым с развитой внутренней поверхностью и теплоустойчивым в условиях конверсии природного газа; реактор с каталитическими капиллярными трубами имеет меньшее гидравлическое сопротивление слоя потоку газа на единицу длины по сравнению с реактором на гранулированном катализаторе; совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе осуществляются автотермически без подвода тепла извне и не загрязняют атмосферу выбросом дымового газа; размеры и материалёмкость реактора с каталитическими капиллярными трубами всегда меньше по сравнению с реактором на гранулированном катализаторе при конверсии определённого количества углеводородов.

Научная новизна и практическая значимость работы не вызывают сомнения.

Достоверность результатов работы обеспечена применением различных методов исследования. Выводы базируются на полученных диссертантом экспериментальных данных и аргументировано обоснованы.

Личное участие автора состоит в постановке задачи исследования, определении путей и методов их решения, выполнения экспериментов, анализе и обобщения результатов исследований, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Диссертационная работа Хамроева Ф.Б. «Кинетика паро-углекислотной конверсии углеводородов, рациональные способы и катализаторы производства технологического газа» изложена на 101 страницы компьютерного текста с 15 таблицами и 42 рисунками, состоит из введения, четырёх глав, выводов и списка литературы из 99 наименований.

Во введении диссертации обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная и практическая значимость работы.

В первой главе "Способы и кинетика конверсии углеводородов, катализаторы для их осуществления и моделирование промышленных процессов" диссертантом сделан анализ литературных данных об известных способах и результатах кинетических исследований реакции конверсии углеводородов, по-

казан принцип моделирования каталитических процессов и характеризованы параметры известных катализаторов конверсии метана. Обобщением результатов кинетических данных по конверсии метана соискатель приходит к выводу, что необходимо проведения новых исследований кинетики углекислотной и паро-углекислотной конверсии углеводородов. Эти виды конверсии углеводородов широко применяются в промышленности для получения технологического газа. Обсуждены вопросы влияния формы и размеров катализатора на скорость и другие параметры конверсии углеводородов. Соискатель считает, что известные катализаторы конверсии углеводородов, наряду с их положительными качествами, имеют два существенных недостатка: во-первых, они не всегда обеспечивают достаточную термостойкость слоя катализатора и, во-вторых, создают высокое гидравлическое сопротивление слоя катализатора потоку газа. Исходя из этого, наряду с вышеизложенными задачами исследования, другими задачами данной работы являются разработка высококачественного катализатора на более термостойких носителях и нахождение формы катализатора, обеспечивающей наименьшее гидравлическое сопротивление слоя потоку газа в реакторе конверсии углеводородов. Исходя от вышеизложенных проблемах, определены цель и задачи исследования.

Целью работы является определение экспериментального уравнения паро-углекислотной конверсии метана, повышения термоустойчивости и эффективности катализатора конверсии углеводородов, снижение гидравлического сопротивления каталитического слоя и увеличения производительности трубчатого реактора. Для достижения данной цели соискателем решены нижеследующие задачи:

- исследована кинетика паро-углекислотной конверсии метана и составлена математическая модель промышленного процесса получения конвертированного газа;
- приготовлена и проведено испытание свойств нового катализатора на носителе из нитрида алюминия;

- разработан катализатор в форме капиллярных трубок для конверсии углеводородов;
- разработаны совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой;
- разработан реактор с внутренним каталитическим слоем и капиллярными каталитическими трубками.

Во второй главе "Объекты исследования, методы приготовления катализаторов и изучение кинетики конверсии углеводородов" на страницах 34-52 прежде всего определены объекты исследования. Ими являются способы конверсии углеводородов, кинетика реакции паро-углекислотной конверсии метана, катализаторы конверсии углеводородов, реакторы и их формы для конверсии углеводородов, моделирование промышленных процессов конверсии углеводородов. Описана схема установки и даны составы газовых смесей для изучения кинетики конверсии метана, приведены основные показатели свойств разработанного соискателем катализатора на носителе из нитрида алюминия, а также результаты расчёта степени использования поверхности гранулированного катализатора в промышленных условиях конверсии углеводородов. Сравнительные характеристики свойств катализаторов показали, что термостойкость катализатора на носителе из нитрида алюминия выше чем термостойкость промышленных катализаторов, при уменьшении размера гранулированного катализатора конверсии углеводородов повышается степень использования поверхности катализатора, что приводит к возрастанию скорости реакции на данном катализаторе, однако при этом резко возрастает также гидравлическое сопротивление слоя такого катализатора потоку газа. Здесь же описаны характеристики капиллярных каталитических труб для использования их в качестве катализатора в реакторах конверсии углеводородов.

Третья глава "Кинетика паро-углекислотной конверсии метана и моделирование промышленных процессов производства технологического газа" изложена на страницах 53-74. Результаты исследования кинетики паровой и паро-углекислотной конверсии метана на трёх катализаторах ГИАП-3-6Н, КСН и

разработанный соискателем на носителе из нитрида алюминия приведены в виде графиков зависимостей степени превращения метана от времени реакции $x=f(t)$. Исходя из этих зависимостей найден вид уравнения кинетики, где наблюдаемый порядок реакции равняется 0,75, а истинный порядок реакции равняется 0,5. Паровая и углекислотная конверсия метана описываются одним кинетическим уравнением. Из значений констант скоростей реакции согласно уравнению Аррениуса вычислена кажущаяся энергия активации реакции при температурах 700-900°C равной 27,2 кДж/моль.

Проведено исследование свойств свежего и отработанного катализатора на носителе из нитрида алюминия. Отработанный катализатор выдерживал 121 испытание теплосмен (нагрев до 1200°C- охлаждение водой), что и свежий образец. Прочность и другие характеристики катализатора для отработанного образца практически такие же, что для свежего катализатора. Эти результаты подтверждают, что приготовленный катализатор на носителе из нитрида алюминия, имея такую же активность, что промышленные катализаторы, является более термостойким и не разрушается в условиях температурного режима конверсии углеводородов.

В разделе "Моделирование промышленного способа конверсии углеводородов" составлена математическая модель идеального вытеснения процесса конверсии метана. Для решения модели использованы исходные данные из показателей работы действующего реактора метана на СП "Точик-Азот". Составленная модель позволила соискателю провести расчёты приращения температуры слоя катализатора по высоте реактора и осуществить сравнение расчётных и действительных значений температуры в слое катализатора. Рис.3.3.1 наглядно показывает на их практическое совпадение, что свидетельствует о пригодности данной модели для расчётов параметров действующих реакторов конверсии углеводородов.

В четвертой главе "Рациональные способы конверсии углеводородов и каталитические реакторы для их осуществления" на страницах 75-89 описаны совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с ката-

лизаторной коробкой и реактор с капиллярными каталитическими трубками. Два способа конверсии углеводородов совмещены в одном реакторе: в реакционных трубах реактора проводится эндотермическая паровая, паро-углекислотная или углекислотная конверсия углеводородов, а в катализаторной коробке вокруг реакционных труб проводится экзотермическая кислородная конверсия углеводородов.

Осуществление совмещённых способов конверсии углеводородов полностью обеспечивает реактор теплом за счёт тепло реакции экзотермических реакции. Это позволяет сэкономить огромное количество природного газа, сжигаемого как топливо в известных реакторах, и, конвертируя его, получить дополнительное количество технологического газа. Совмещённые способы конверсии углеводородов не имеют выбросов от сжигания энергоносителя, поэтому являются экологически чистыми.

Предложенный соискателем каталитический реактор с капиллярными каталитическими трубками имеет минимальное гидравлическое сопротивление слоя катализатора потоку газа, поскольку катализатор нанесён на поверхностях трубок, расположенных вертикально в реакторе по ходу газа. Толщина слоя катализатора всего до 1 мм, на этом слое реакция протекает в кинетической области и имеет наибольшую скорость. Данный каталитический реактор существенно сокращает расходы металла и энергии на единицу количества конвертируемого углеводорода, поэтому является более производительным чем известные реактора конверсии углеводородов.

Подытоживая, можно заключить, что поставленные задачи диссертационной работы решены проведением оригинальных исследований. Проведённые исследования имеют системный характер: на основе кинетических исследований определён вид кинетического уравнения, определены характеристики процесса, далее разработан более термостойкий катализатор и осуществлено моделирование промышленного процесса. Завершающим этапом исследований является разработка более продуктивных способов и реакторов для осуществления конверсии углеводородов в промышленных условиях.

Диссертационная работа завершается общими выводами и списком цитированной литературы.

Полученные диссертантом результаты опубликованы в 9 статьях, из них 5 статьи в журналах рекомендованных ВАК РФ, и 4 статей в материалах международных и республиканских научно-практических конференций. Опубликованные работы и автореферат диссертации полностью охватывает основные результаты исследования.

В то же время, диссертационная работа не лишена некоторых недостатков, а именно:

1. Обычно при изучении кинетики химических реакций предполагают механизмы реакции, затем определяют вид кинетического уравнения. В работе определено уравнение кинетики экспериментально. Отражает - ли данное уравнение механизм реакции полностью?
2. Катализатор на носителе из нитрида алюминия является таким же активным, что известные катализаторы, но более термостойким и прочным. В этом его преимущество по сравнению с известными катализаторами. Однако в работе нет данных о стоимости этого катализатора, ведь нитрид алюминия более дорогой материал чем оксид алюминия, который применяется для изготовления носителя известных катализаторов.
3. Технология получения гранулированных катализаторов более простая. В работе не указан как можно приготовить катализаторный слой на поверхностях металлической трубы?
4. Математическая модель составлена для адиабатической конверсии метана. Может - ли она адекватно описывать другие виды конверсии метана, например паровую или углекислотную?

Однако, эти замечания не умаляют ценность выполненных исследований. Диссертация и автореферат вполне соответствует требованиям, установленным Положением о порядке присуждения учёных степеней.

Диссертационная работа Хамроева Фаридуна Бегмуродовича на тему: «Кинетика паро-углекислотной конверсии углеводородов, рациональные способы и

катализаторы производства технологического газа» является завершённой научно-исследовательской работой, которая по актуальности, поставленных целей и задач, уровнях их решения, достоверности полученных результатов и их научной новизне, выводов и практических рекомендаций соответствует требованиям пункта 9 Положения о присуждения ученых степеней, утверждённого Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года, №842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

**Официальный оппонент,
кандидат технических наук,
ведущий научный сотрудник
лаборатории обогащения руд
Института химии им. В.И. Никитина
АН Республики Таджикистан**



**Самихов Шонавруз
Рахимович**

Почтовый адрес: 34026, г. Душанбе, ул. Борбад 120/1, кв. 20, тел.: +992 988-42-30-72,
e-mail: samikhov72@mail.ru



Подпись к т.н., вед. науч. сотр. Самихова Ш.Р. заверяю

Ученый секретарь Института химии
им. В.И. Никитина АН РТ, к.х.н.

«10» февраля 2016 г.



Норова М.Т.