

МУАССИСАИ ДАВЛАТИИ  
«ПАЖУҲИШГОҲ ИЛМИЮ ТАҲ҆ҚИКО-  
ТИИ МЕТАЛЛУРГИЯ»-И  
КОРХОНАИ ВОҲИДИ ДАВЛАТИИ  
«ШИРКАТИ АЛЮМИНИЙИ ТОЧИК»



ГОСУДАРСТВЕННОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ»  
ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИТАРНОГО  
ПРЕДПРИЯТИЯ «ТАДЖИКСКАЯ  
АЛЮМИНИЕВАЯ КОМПАНИЯ»

Чумхурии Тоҷикистон, 734003, ш. Душанбе,  
к. Ҳ. Ҳакимзода, 17  
тел.: (992-372) 24-26-20, 24-26-14

Республика Таджикистан, 734003, г. Душанбе,  
ул. Ҳ. Ҳакимзаде, 17  
E-mail: inmet.talco@mail.ru

### «УТВЕРЖДАЮ»

Директор ГУ «Научно-исследовательский институт металлургии» ГУП «Таджикская алюминиевая компания», доктор химических наук, профессор, академик АН Республики Таджикистан

Сафиев Х.

«12 » февраль 2016г.

### ОТЗЫВ

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

В настоящее время процессы конверсии углеводородов являются основными способами получения технологического газа для синтеза аммиака и метанола, на основе которых можно производить много других азотосодержащих и водородосодержащих химических веществ. Нахождение оптимальных параметров промышленных способов конверсии для снижения их материально- и энергоемкости является одним из основных инструментов управления химико-технологическими процессами получения технологического газа и актуальной задачей современного химического производства. Оптимальное условие протекания химического процесса в основном зависит от кинетики химической реакции, составляющей основу этого процесса. В промышленных реакторах кинетика многих химических процессов имеет диффузионный характер, что не позволяет увеличить скорость реакции до оптимальных уровней. Последнее возможно только при обеспечении протекания химической реакции в

кинетической области. Особенno это важно для катализитических процессов, к которым относятся и промышленные способы конверсии углеводородов. Нахождение вида кинетического уравнения, как основа для математического моделирования химического процесса, является первым шагом к оптимизации параметров технологии химического производства. Именно изучение кинетики реакции конверсии углеводородов для получения технологического газа является основой научного исследования в диссертационной работе Хамроева Фаридуна Бегмуродовича на тему «Кинетика паро-углекислотной конверсии углеводородов, рациональные способы и катализаторы производства технологического газа».

Базируясь на исследование кинетики реакции соискатель проводит дальнейшие исследования по моделированию промышленных процессов и оптимизации их параметров, нахождению эффективных способов конверсии углеводородов и катализаторов для их осуществления. Из сказанного следует, что цель диссертационной работы, а именно определение экспериментального уравнения паро-углекислотной конверсии метана, повышения термоустойчивости и эффективности катализатора, снижения гидравлического сопротивления каталитического слоя и увеличения производительности трубчатого реактора конверсии углеводородов, которые являются основными путями оптимизации технологического процесса, удачно сформулирована и решена проведением последовательных исследований.

**Структура, содержание и объем диссертации:** Рецензируемая диссертационная работа изложена на 101 страницах компьютерного набора, содержит введение, четыре главы, выводы из семи пунктов, список использованной литературы из 99 наименований. Диссертация иллюстрирована 15 таблицами и 23 рисунками, а автореферат изложен на 23 страницах.

**В введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, отражены научная и практическая значимость работы, указаны структурные характеристики диссертации.

**В первой главе** диссертации на основе анализа литературных данных по кинетике реакции конверсии углеводородов, применяемых способов и катализаторов, моделирования промышленных процессов определены цели и задачи исследования. Литературный анализ охватывает источники, изданные в период с 1960 по 2011 г., и наиболее полно отражает ранее выполненные исследования по теме диссертации. Анализируя их, соискатель определяет, что в литературе мало данных по кинетике углекислотной конверсии углеводородов, известные способы конверсии углеводородов малоэффективны, катализаторы малотермостойкие и создают большие гидравлические сопротивления потоку газа в реакторе. Устранение указанных недостатков путём создания новых способов и катализаторов является актуальным для повышения эффективности конверсии углеводородов. Исходя из этого, определены цель и задачи исследования.

**Во второй главе** определены объекты исследования, описаны метод изучения кинетики конверсии углеводородов и схема лабораторной установки, указаны соста-

вы исходных паро - газовых смесей, применяемых для изучения кинетики реакции. В этой главе описан способ получения катализатора на носителе из нитрида алюминия, приведены свойства полученного катализатора и их сравнения со свойствами известных промышленных катализаторов метана. Экспериментально показана, что катализатор на основе носителя из нитрида алюминия является более высокопористым и термостойким в условиях реакции метана. Пористость катализатора на носителе из нитрида алюминия составляет до 50% при удельной поверхности до  $98,5 \text{ м}^2/\text{г}$  и прочности гранул 16 МПа. Катализатор является бипористым, где большие поры являются транспортными для проникания газов в структуру катализатора, а малые поры служат для прохождения реакции газов на их поверхностях. Катализатор является термоустойчивым, выдерживает 120 теплосмен при нагревание до  $1200^\circ\text{C}$  и охлаждения водой не разрушается.

В данной главе приведены расчёты степени использования поверхности катализатора и гидравлического сопротивления слоя газа и показано, что при снижении размера гранулированного катализатора от 10 мм до 2 мм степень использования поверхности катализатора повышается с 3,47 до 17,3%, а гидравлическое сопротивление катализаторного слоя повышается в 2,44 раза. На гранулированном катализаторе при уменьшении его размера до 2 мм используется всего 17,3% его поверхности, что не является эффективным для оптимизации параметров технологического процесса. Поэтому, соискатель предлагает изготовить катализатор в виде капиллярных трубок с катализаторным слоем толщиной не более 1мм. Трубки имеют сквозные проходы для движения газа по поверхности катализатора, поэтому оказывают минимальное гидравлическое сопротивление потоку газа.

**Третья глава** посвящена исследованию кинетики паро - углекислотной конверсии метана и моделированию промышленных процессов производства конвертированного газа. Исследование кинетики конверсии метана проведено на трёх катализаторах (ГИАП-3-6Н, КСН и на носителе из нитрида алюминия) при 600, 700, 800 и  $900^\circ\text{C}$ . При этом варьированы и размеры гранул катализатора в пределах от 0,75 до 2-3 мм. Указанные условия для исследования кинетики реакции являются достаточно широкими, поэтому достоверность полученного экспериментального уравнения кинетики не вызывает сомнения. Доказано, что кинетика паровой и пароуглекислотной конверсии метана описывается одним уравнением, скорость реакции зависит только от парциального давления метана в реакционной смеси, порядок реакции по водороду, оксиду углерода и углекислому газу нулю, эти компоненты не влияют на общую скорость реакции.

В третьей главе также составлена математическая модель промышленного способа конверсии углеводородов. Данная математическая модель включает уравнения кинетики, материального баланса, массо - и теплопереноса в слое катализатора. Она адекватно описала процессы, протекающие в промышленном реакторе конверсии метана. Соискателем проведена проверка данной модели с использованием входных данных промышленного процесса получения технологического газа на СП "Точик-

"Азот". Реализация данной модели для расчёта параметров действующего реактора можно считать внедрением результатов исследований, проведённых соискателем, в промышленное производство конверсии углеводородов, имеющее в нашей республике.

В четвертой главе описаны разработанные совмешённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с катализаторной коробкой и работа катализитического реактора с капиллярными каталитическими трубами. Совмешённые способы двух видов конверсии углеводородов в одном реакторе реализуются как: в реакционных трубах реактора проводится эндотермическая паровая, паро-углекислотная или углекислотная конверсия углеводородов, а в катализаторной коробке вокруг реакционных труб осуществляется экзотермическая кислородная конверсия углеводородов. Тепло реакции в катализаторной коробке расходуется для обеспечения протекания эндотермических реакций в реакционных трубах. Реактор не имеет топку для сжигания топлива, т.к. необходимость в получения тепла из-вне не имеется.

В этой же главе приведены также сравнительные данные по использованию капиллярных каталитических реакционных труб в качестве катализатора в катализитическом реакторе для осуществления реакции конверсии углеводородов.

**Научная новизна работы** заключается, в том что углекислый газ и водяной пар аналогично влияют на скорость конверсии метана и скорость реакции метана с  $H_2O$ ,  $CO_2$  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;

Совмешённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе осуществляются автотермически без подвода тепла извне и не загрязняют атмосферу выбросом дымового газа;

Размеры и материалоёмкость реактора с каталитическими капиллярными трубами всегда меньше по сравнению с реактором на гранулированном катализаторе при конверсии определённого количества углеводородов.

**Практическая ценность работы** выражается в том, что:

- совмешённые способы конверсии углеводородов в одном реакторе осуществляются без затраты топлива и исключается выброс дымового газа в атмосферу, при этом, в среднем сэкономиться  $0,4 \text{ м}^3$  природного газа на каждый  $1 \text{ м}^3$  конвертируемого углеводорода в реакционных трубах, что позволяет, конвертируя сэкономленный углеводород, получить дополнительное количество технологического газа для синтеза спиртов, аммиака и других веществ. Имеется возможность в одном реакторе осущес-

ствить два вида конверсии углеводородов для получения технологического газа разных назначений;

- катализатор на носителе из нитрида алюминия является более термостойким и долговечным, срок его службы больше, чем для традиционных катализаторов. Его использование в производстве конверсии углеводородов снижает текущие расходы получения технологического газа;

- применение катализатора в виде капиллярных реакционных труб снижает размеры реактора от 5,86 до 9,15 раз и уменьшает гидравлическое сопротивление слоя потоку газа в 1,6 –4,5 раз;

- математическая модель промышленного способа конверсии углеводородов позволяет определить параметры технологических процессов для оптимизации режимов работы действующих реакторов конверсии метана;

Рекомендуется использовать полученные данные диссертации в производстве азото - водородной смеси для синтеза аммиака в СП «Точик-азот» республики Таджикистан и в учебном процессе для студентов технологических и металлургических специальностей Таджикского национального университета (ТНУ), Таджикского технического университета (ТТУ) им.М.Осими.

**Личное участие автора** состоит в подборе и анализе научной литературы по теме диссертации, исследования, определении путей направления и методов их решения, получении и обработке большинства экспериментальных данных, анализе и обобщении результатов экспериментов. Экспериментальная часть выполнена на хорошем уровне, чувствуется критический подход автора к объяснению ожидаемых и наблюдаемых результатов.

**Полученные диссидентом** основные результаты прошли хорошую апробацию на международных и республиканских семинарах и научно-практических конференциях. По теме диссертационной работы опубликованы 5 статьи в рецензируемых журналах, которые входят в перечень ВАК РФ, и 4 публикаций в материалах международных, республиканских научно-практических конференциях.

**Общая оценка работы.** Диссертационная работа Хамроева Фаридуна Бегмуродовича является законченной научно-исследовательской работой,

Следует отметить, что в диссертации соблюдены следующие принципы соответствия: полученные автором научные результаты соответствуют поставленным целям; автореферат соответствует содержанию диссертации; опубликованные работы соответствует содержанию диссертации; тема диссертации соответствует научной специальности -02.00.04 - физическая химия.

Диссертация написана единолично, четко и профессионально, приведенные в ней рисунки и таблицы позволяют глубоко и наглядно ознакомиться с обсуждаемыми результатами. Диссертация содержит совокупность новых научных результатов и положений, выдвигаемых автором для публичной защиты, имеет внутреннее единство и свидетельствует о личном вкладе автора в науку. Выводы достаточно полно и

правильно отражают основные результаты, полученные в ходе выполнения данного исследования.

Автореферат диссертации, имеющиеся публикации в полной мере отражают научные положения, выносимые на защиту и соответствуют основным идеям и выводам диссертации.

Следует отметить, что выполненная огромная исследовательская работа не лишена некоторых недостатков, которые были замечены в процессе ознакомления с авторефератом и диссертацией. К диссертационной работе Хамроева Ф.Б. можно сделать следующие замечания:

1. Природный газ состоит из метана и его гомологов (этан, пропан и др.). В работе не исследовано влияние гомологов метана на кинетику реакции метана с углекислотой и водяным паром.
2. Не определены значения предэкспоненциального множителя и энергии активации по уравнению Аррениуса для кинетических зависимостей, полученных в слое катализатора на носителе из нитрида алюминия.
3. Исследование кинетики конверсии метана в слое катализатора на носителе из нитрида алюминия проведено на гранулах размером 2-3 мм с использованием исходного состава газа, состоящего из 20% метана и 80% воды. Почему на данном катализаторе не исследована кинетика конверсии метана с углекислотой или смесью углекислота-водяной пар? Также почему на данном катализаторе не исследована кинетика реакции на гранулах размером 0,75 мм, когда для промышленных катализаторов ГИАП-3-6Н и КСН использован этот размер?
4. Желательно провести в дальнейшем испытание капиллярных каталитических трубок в полупромышленных установках для их внедрения в производствах технологического газа конверсией углеводородов.

Отметим, что указанные замечания нисколько не снижают достоинства выполненного научного и полезного в практическом отношении исследования.

На основании вышеизложенного материала можно заключить, что диссертационная работа Хамроева Ф.Б. представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу, которая как по объёму, так и по содержанию, а также по значимости полученных научных результатов и практической ценности, полностью отвечает требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации от 24.09.2013 года № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание учёной степени кандидата наук. Считаем, что автор диссертации заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

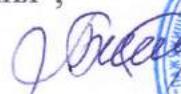
Диссертационная работа Хамроева Фаридуна Бегмуродовича на тему: «Кинетика паро-углекислотной конверсии углеводородов, рациональные способы и катализаторы производства технологического газа» была заслушана на заседании науч-

но-технического совета ГУ “Научно-исследовательский институт metallurgии” ГУП  
“Таджикская алюминиевая компания”.

Протокол № 2 от 12 февраля 2016 г.

Отзыв составил:

Заместитель директора  
ГУ “Научно-исследовательский  
институт metallurgии” ГУП  
“Таджикская алюминиевая компания”,  
кандидат химических наук

 Бобоев Х.Э.



Секретарь заседания

Ученый секретарь научно - технического  
совета ГУ “Научно-исследовательский  
институт metallurgии” ГУП  
“Таджикская алюминиевая компания”

 Мухамедиев Н.П.

Почтовый адрес: 734042, г. Душанбе, ул. Х. Хакимзаде 17,  
тел: (+992 37)224 26 10, e-mail: [innet.talco@mail.ru](mailto:innet.talco@mail.ru)

Подпись к.х.н., заместителя директора ГУ «НИИМ» ГУП «ТАЛКО»  
Бобоева Худжаназара Эшимовича заверяю

Инспектор по кадрам  
«12» февраля 2016 г.





Сайдова Н.Х.