

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

Диссертационная работа Хамроева Фаридуна Бегмуродовича "Кинетика паро-углекислотной конверсии углеводородов, рациональные способы и катализаторы производства технологического газа" посвящена исследованию кинетики процессов конверсии углеводородов и разработки оптимальных технологических способов конверсии углеводородов и катализаторов к ним. Конверсия углеводородов в настоящее время является основным способом получения технологического газа для синтеза аммиака и спиртов и находит широкое применение в азотной промышленности. Нахождение оптимальных режимов конверсии углеводородов, которые базируются на исследовании кинетики процесса конверсии, является актуальной задачей для повышения производительности процессов получения технологического газа, снижения себестоимости получаемого химического продукта и исключения выбросов агрессивных веществ в атмосферу.

Диссертационная работа изложена на 101 странице компьютерного набора, содержит введение, четыре главы, выводы, список использованной литературы из 99 наименований. Полученные результаты исследования иллюстрированы на 15 таблицах и 42 рисунках.

В введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, показана научная новизна, практическая значимость работы, а также дано представление о основных положениях, выносимых на защиту, и степени их апробации.

Целью диссертационной 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 поставленной цели соискателем проведено системное научное исследование по следующей последовательности: исследование кинетики реакции метана с углекислотой и смесью углекислотно-водяного пара, разработка термостойкого катализатора и высокоэффективной формы катализатора в виде капиллярных трубок, имеющих наибольшую удельную поверхность и наименьшее гидравлическое сопротивление, моделирование промышленного процесса конверсии углеводородов и

разработка высокоэффективных способов конверсии углеводородов в одном реакторе без подвода тепла из вне.

В первой главе "Способы и кинетика конверсии углеводородов, катализаторы для их осуществления и моделирования промышленных процессов", на основе анализа литературных данных, диссертант обоснует необходимость проведения исследования кинетики конверсии метана с углекислотой и смесью углекислоты и водяного пара для нахождения экспериментального уравнения кинетики, пригодное для моделирования промышленного процесса конверсии углеводородов. Также обоснуется необходимость разработки термостойкого катализатора, снижения гидравлического сопротивления слоя катализатора и повышения эффективности промышленных способов получения технологического газа путём конверсии углеводородов.

Во второй главе "Объект исследования, метод приготовления катализаторов и изучение кинетики конверсии углеводородов" описана схема установки и даны составы газовых смесей для изучения кинетики конверсии метана, определены объекты исследований и методы приготовления катализаторов и изучения кинетики конверсии углеводородов. Приведены сравнительные характеристики разработанного катализатора на основе нитрида алюминия и известных катализаторов ГИАП-3-6Н и КСН, экспериментально показано, что разработанный катализатор на носителе из нитрида алюминия в отличие от известных катализаторов имеет бидисперсный характер пористой структуры и является более термостойким, т.к. выдерживает 120 теплосмен против от 9 до 100 для катализаторов ГИАП-3-6Н и КСН. В этой же главе на основе расчёта степени использования поверхности гранулированного катализатора и гидравлического сопротивления слоя потоку газа доказана невозможность одновременного повышения степени использования поверхности гранулированного катализатора для увеличения скорости реакции и одновременного снижения гидравлического сопротивления слоя для повышения производительности промышленного процесса получения технологического газа. Для достижения этих двух противоположных задач соискателем предлагается использовать катализатор в виде капиллярных трубок, сечение и размеры которых указаны в работе.

В третьей главе "Кинетика паро-углекислотной конверсии метана и моделирования промышленных процессов производства технологического газа" приведены результаты исследований кинетики углекислотной и паро-углекислотной конверсии метана на трех катализаторах при температурах 700-900°C и атмосферном давлении. Экспериментально доказано, что уравнение кинетики реакции метана с углекислотой и со смесью углекислотно-водяного пара, описывается таким же уравнением, что для реакции конверсии метана с водяным паром. В работе определена форма уравнения кинетики, где скорость

реакции зависит только от парциального давления метана в реакционной смеси. Другие компоненты реакции (водород, уголекислота и оксид углерода) не влияют на скорость реакции.

В этой же главе разработана математическая модель промышленного процесса конверсии углеводородов, которая использована для определения характеристики промышленного катализатора, также приведен расчёт температуры реакционной смеси в слоях катализатора и состава технологического газа после реактора. Математическая модель адекватно описывает промышленный технологический процесс конверсии углеводородов в каталитическом реакторе.

В четвертой главе "Рациональные способы конверсии углеводородов и каталитические реакторы для их осуществления" диссертант предлагает совмещённые способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе с каталитической коробкой, которые осуществляются в одном реакторе без подвода тепла извне. Реактор состоит из двух частей: центральная часть представлена в виде реакционных труб, где на катализаторе осуществляется эндотермическая паровая или паро-уголекислотная конверсия углеводородов. Вокруг реакционных труб установлена каталитическая коробка, где на катализаторе осуществляется экзотермическая кислородная конверсия углеводородов с выделением тепла, которая нагревает поверхность реакционных труб эндотермической конверсии углеводородов. Предложенные способы конверсии углеводородов эффективны по следующим признакам: осуществляются в одном реакторе, для обеспечения эндотермических реакции конверсии углеводородов используется тепло экзотермических реакций конверсии углеводородов, т.е. реактор является автотермическим и не требует дополнительного сжигания топлива, следовательно, не имеет выбросов дымового газа в атмосферу, как это имеет место в промышленных реакторах получения технологического газа конверсией углеводородов. Предложенные соискателем совмещённые способы конверсии углеводородов в одном реакторе позволяют одновременно получить два потока технологического газа для синтеза аммиака и спиртов.

В этой же главе диссертации даны характеристики предложенного реактора с капиллярными каталитическими трубками для конверсии углеводородов. Реактор состоит из реакционной трубы с вложенными внутри в неё капиллярные каталитические трубки со слоями катализатора на их внутренних и внешних поверхностях. Слой катализатора всего 0,6-1 мм, что обеспечивает протекание реакции конверсии метана в кинетической области. Расположение капиллярных трубок в реакторе образуют сквозные продольные пустоты по длине реактора, что создают минимальное гидравлическое сопротивление для движения потока газа по высоте реактора. Металлическая основа капиллярных каталитических труб и небольшая толщина катализатора обеспечивают высокую теплопровод-

ность слоя для эффективного протекания процесса конверсии углеводородов. Показано, что по сравнению с промышленным гранулированным катализатором с размерами 19 x 19 x 5 мм при использовании капиллярного катализатора внешняя поверхность 1 м слоя катализатора увеличивается в 5,86...9,15 раз, а величина гидравлического сопротивления слоя катализатора снижается в 1,6-4,25 раз. Эти данные показывают об высокой эффективности разработанного каталитического реактора при его внедрение в промышленности для получения технологического газа конверсией углеводородов.

Проведенные соискателем сравнительные оценки полученных результатов с имеющимися данными работающих промышленных реакторов и способов конверсии углеводородов подтверждают на их эффективность, а применяемые современные методы и способы в исследованиях кинетики конверсии углеводородов, методы получения катализаторов и исследования их свойств обеспечивают надежность полученных результатов и позволяют считать полученные автором данные достоверными.

Выводы соискателя по диссертации достаточно полно отражают результаты выполненного исследования. Они вполне обоснованы и хорошо отражают научную и практическую значимость диссертации, что дает основание говорить об обоснованности формулируемых диссертантом защищаемых положений.

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 потока газа на единицу длины по сравнению с реактором на гранулированном катализаторе; совмещенные способы конверсии углеводородов в трубчатом реакторе осуществляются автотермически без подвода тепла извне и не загрязняют атмосферу выбросом дымового газа; размеры и материалоемкость реактора с каталитическими капиллярными трубами всегда меньше по сравнению с реактором на гранулированном катализаторе при конверсии определённого количества углеводородов.

Все указанные выше результаты, полученные в ходе выполнения данной научной работы, имеют как теоретическое, так и практическое применение, о чём диссертант подробно изложил в своём материале.

Основное содержание диссертации достаточно полно отражено в 9 публикациях, их список приведен в автореферате, который по своей структуре со-

ответствует положениям диссертации. Результаты работы были представлены для обсуждения на 4 международных и республиканских конференциях.

По представленной диссертационной работе Хамроева Ф.Б. имеются следующие замечания и пожелания:

1. В работе проведено исследование кинетики реакции метана с углекислотой и смесью углекислота -водяной пар. Почему в исследованиях кинетики конверсии углеводородов не использован смесь углеводородов?
2. Исследование кинетики реакции конверсии метана проведено в реакторе проточного типа, что имеет режим идеального вытеснения в слое катализатора. Во многих кинетических исследованиях используют реактор в режиме идеального смешивания. В работе не сделано сравнение кинетических данных, полученных в таком реакторе, с данными, полученными в реакторе идеального смешивания.
3. В работе определен вид экспериментального уравнения кинетики реакции метана. Однако в работе не рассмотрен механизм протекания реакции метана с углекислотой или смесью углекислоты и водяного пара на поверхности катализатора и не обоснован вид полученного уравнения на основе механизма реакции конверсии метана.
4. Свойства разработанного катализатора на носителе из нитрида алюминия сравнены со свойствами катализаторов ГИАП-3-6Н и КСН. Сейчас в производстве технологического газа путём конверсии углеводородов используются сравнительно новые катализаторы, такие как НИАП-03-1, К905 – Д1 и другие. Они указаны в литературном обзоре работы. Почему не сделаны сравнения свойств катализатора на носителе из нитрида алюминия со свойствами этих катализаторов?
5. Желательно было бы изготовить капиллярные катализаторы и реактор с каталитическими капиллярными трубками и провести их промышленные испытания при конверсии углеводородов для получения технологического газа.

Отмеченные недостатки несколько не умаляют достоинства научной работы Хамроева Ф.Б. Полученные результаты по кинетике реакции метана и испытанию нового катализатора на основе нитрида алюминия, а также нетрадиционные способы и методы конверсии углеводородов, предложенные соискателем, свидетельствуют о достаточном уровне знаний соискателя.

Диссертационная работа Хамроева Фаридуна Бегмуродовича на тему: «Кинетика паро-углекислотной конверсии углеводородов, рациональные способы и катализаторы производства технологического газа» является законченным научно-исследовательским трудом, выполненным автором на высоком

научном уровне. Полученные результаты достоверны, выводы обоснованы. Работа написана доходчиво, грамотно и аккуратно оформлена. По актуальности, поставленным целям и задачам, объему проведенных исследований, новизне полученных результатов, их научной и практической значимости настоящая работа полностью отвечает требованиям п. 9 Положения о присуждении ученых степеней, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор, Хамроев Фаридун Бегмуродович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 02.00.04 - физическая химия.

Официальный оппонент
доктор химических наук,
профессор по специальности «Неорганическая химия» 02 00 01,
заведующий кафедрой экологии
Горно-металлургического института
Таджикистана

Юнусов Музафар Мамаджанович



Почтовый адрес: 735711, г.Худжанд, ул. Мухаммаджона Юнусова 3, тел.: +992 92-771-88-97, e-mail: Yunusov2001@mail.ru

Подпись д.х.н., профессора Юнусова М.М. заверяю

Начальник отдела кадров ГМИТ



Сулейманова Н.