

ОТЗЫВ

Пешнева Бориса Владимировича, официального оппонента по диссертационной работе Лугвищука Дмитрия Сергеевича «Парциальное окисление природного газа как способ получения углерода с луковичной структурой», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

Актуальность проблемы

Синтез-газ (смесь монооксида и водорода) является важнейшим сырьевым источником в промышленных процессах, объединённых названием «Химия С1». В нашей стране, в крупных промышленных масштабах, реализованы процессы синтеза метанола и удобрений. К этим же процессам следует отнести и синтез Фишера-Тропша. Требования к сырью для этих процессов предполагает соотношение H_2/CO близкое 2. Следует отметить, что основные капитальные затраты при реализации процессов синтеза метанола или синтетических жидких углеводородов по процессу Фишера-Тропша приходятся на стадию конверсии природного газа. Поиск и разработка технологий, которые позволили-бы сократить эти затраты, несомненно, является актуальной задачей. В работе Лугвищука Д.С. предложен способ получения синтез-газа парциальным окислением природного газа с заданным мольным соотношением H_2/CO и концентрацией CO_2 ниже 5%. Также, в работе впервые был предложен способ одновременного получения синтез-газа и углерода с луковичной структурой, который является ценным углеродным продуктом, активно исследуемым в последние годы. В этой связи, актуальность темы диссертации не вызывает сомнений.

Научная новизна

- В работе впервые предложен способ получения синтез-газа парциальным окислением природного газа с низким сажеобразованием.
- Показана возможность одновременного получения синтез-газа с контролируемым соотношением CO/H_2 и углерода луковичной структуры.
- Исследованы физико-химические характеристики полученного углеродного материала и предложены варианты его использования.

Практическая значимость

Определены технологические режимы получения синтез-газа с регулируемым соотношением CO/H_2 и углерода луковичной структуры.

Создана установка производительностью по синтез-газу до $8 \text{ м}^3/\text{ч}$, позволяющая продолжить исследования для оптимизации процесса парциального окисления метана.

Показана возможность использования углерода луковичной структуры в качестве анодного материала в натрий-ионных батареях.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается применением современных физико-химических методов исследования (просвечивающей и растровой электронной микроскопией, рентгенофазовым анализом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, хроматографией и термическим анализом и т.д.), согласованностью экспериментальных результатов между собой и их не противоречием литературным данным.

Характеристика работы

Диссертация изложена на 171 страницах машинописного текста, содержит 68 рисунков, 14 таблиц и списка литературы, включающего 205 библиографических ссылок.

Во введении к диссертации автором обоснована актуальность работы, сформулирована ее цель и задачи. Здесь же автором изложены его представления о научной новизне и практической значимости полученных результатов, сформулирована методология исследования и положения диссертации, выносимые на защиту. Также во введении отражён личный вклад автора и приведена информация о апробации и публикации полученных результатов.

Первая глава диссертации посвящена обзору научно-технической литературы и обоснованию задач исследования.

Автором рассмотрены способы получения синтез-газа и особенности процесса некаталитического парциального окисления, в том числе кинетические и термодинамические характеристики процесса. Рассмотрены основные параметры углерода с луковичной структурой, способы его получения и особое внимание уделено областям применения углерода с луковичной структурой, таким как трибология, электрохимия, функциональные композитные покрытия и т.д.

Обзор написан хорошим литературным языком, читается легко и с интересом. При написании автор использовал преимущественно публикации, вышедшие за рубежом в течении последних 20 лет, что помешало ему критически относиться к используемой информации, однако это не повлияло на конечный результат работы.

Обобщения, сделанные соискателем на основании обзора литературы, закономерны и обосновывают цели и задачи, поставленные в исследовании.

Вторая глава диссертации посвящена описанию экспериментальной части исследования. Здесь представлены сведения об объектах исследования, использованных методах исследования и методиках измерений. Приведена описание и подробная технологическая схема разработанной установки парциального окисления.

Использованные экспериментальные методики представляются надежными, позволяющими получать воспроизводимые результаты.

В третьей главе представлены полученные экспериментальные результаты и их обсуждение. Автором подробно рассмотрено влияние конструкции реакционного аппарата и объёмных расходов природного газа и окислителя на состав образующегося синтез-газа и углерода луковичной структуры. Определены характеристики углеродного материала, рассмотрены возможности его использования по различным направлениям. К сожалению, представляя свои экспериментальные результаты, автор отдельно рассматривал влияние условий проведения процесса на состав образующегося газа и на выход углерода луковичной структуры. Это затрудняло восприятие материала.

Анализируя содержание второй и третьей глав диссертации, нужно отметить не всегда удачное название отдельных её разделов, не всегда понятна необходимость того или иного раздела, не всегда в тексте диссертации присутствуют необходимые пояснения. Например, раздел 2.1.1 «Описание сырьевых газов и продуктов установки парциального окисления природного газа», в том виде, как он представлен, только увеличивает объём диссертации. Единственная, полезная информация в нём – состав природного газа (табл. 2.2), а приводить «типичный» состав отходящего газа, не давая условий его образования (табл. 2.1) вообще не имело смысла, тем более, что потом этот вопрос подробно рассматривался.

Нельзя считать удачным и название раздела 3.1.1 «Проработка камеры горения, параметров сопла и закалки газовых продуктов», тем более, что рассматриваются только одни параметры сопла (геометрические размеры), но меняется его положение по высоте реактора. Информация о необходимости корундовых шаров в сопле вообще не представлена.

В тоже время нельзя не отметить тщательную проработку отдельных узлов реакционного устройства, наглядность представления материала о сажеобразовании в реакционной зоне при различных условиях проведения процесса, характеристиках углеродных депозитов.

Заключение и выводы обоснованы и отражают основные результаты и положения диссертационной работы.

Автореферат и публикации по теме диссертации (статьи, тезисы докладов конференциях различного уровня) в полной мере отражают основные положения и содержание диссертационной работы.

Замечания по диссертации

1. Углеродные депозиты, образующиеся в процессе парциального окисления природного газа, автор позиционирует как углерод луковичной структуры. Между тем по исходному сырью, условиям и температурам получения (неполное сгорание природного газа) этот продукт полностью соответствует сажам марки ПГ. Сажам

также соответствует он по дисперсности, удельной поверхности. Фотографию, приведённую на рис. 3.18, можно принять за фотографию сажи. У сажи также фиксировались графеновые слои, располагающиеся параллельно поверхности её частицы, а внутри частицы несколько центров (зародышей) роста, как это показано на рис. 3.20. Возникает вопрос – является ли углерод луковичной структуры самостоятельным проявлением углеродных формирований, или здесь, как и в случае с углеродными нановолокнами/нанотрубками произошёл ребрендинг? Одни сначала назывались «волоконистым углеродом» (в зарубежной литературе вообще “carbon black”), потом стали УВН/УНТ. Так и в этом случае – сажу переименовали в углерод луковичной структуры.

2. Рассматривая различное насыщение сырья водяными парами, автор отмечает изменение температуры в реакционном устройстве, но все изменения в выходе углеродных депозитов и составе синтез-газа связывает только с содержанием водяных паров. Между тем, температура в реакционной зоне создавалась только в результате парциального окисления природного газа, а часть тепла при этом расходовалась на перегрев водяного пара. Это более логичное объяснение причины снижения температуры реакции, чем ссылки на тепловые эффекты реакции.
3. Из представленных материалов не очевидно влияние условий проведения процесса на характеристики углеродных депозитов. Автор указывает, что условия процесса влияют на их выход. Логично допустить и влияние на свойства. Такие исследования проводились? Или не было установлено объяснимой закономерности? В этой связи вывод о том, что «Регулирование мольного соотношения сырьевых газов позволяет влиять на физико-химические свойства углерода с луковичной структурой» выглядит не совсем убедительным.
4. К замечаниям следует также отнести излишнюю доверчивость соискателя к печатному слову. Например, на стр. 17, ссылаясь на данные других авторов, указывает, что для того, чтобы минимизировать сажеобразование по реакции Будуара при температуре 1200 °С, следует проводить закалку газа. Между тем, образование углерода по реакции Будуара термодинамически возможно до ~720 °С. Да, это данные других авторов, но привёл их соискатель, и если он не высказал своего к ним отношения, то с него и спрос. Также следует отметить значительное число в тексте ошибок, опечаток и т.п.

Заключение

Общее содержание диссертации Лугвищука Дмитрия Сергеевича «Парциальное окисление природного газа как способ получения углерода с луковичной структурой», уровень выполнения её разделов и полученные результаты позволяют считать, что она

является законченной научно-квалификационной работой и соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», В ней, на основании выполненных автором исследований, впервые предложен способ получения синтез-газа парциальным окислением метана с низким сажеобразованием и показана возможность одновременного получения синтез-газа с контролируемым соотношением CO/H₂ и углерода луковичной структуры.

Содержание диссертационной работы и автореферата соответствует паспорту специальности 05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ в части п.п.4 «Подготовка продуктов переработки нефти и газа для нефтехимического синтеза.», 10. «Электродные технологии и технологии производства углеродных материалов различного назначения. технический углерод. Новые виды сырьевых углеродистых материалов» и 11 «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов. Новые технологии производства специальных продуктов.».

Считаю, что автор диссертации Лугвищук Дмитрий Сергеевич **заслуживает** присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности «05.17.07 – химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ».

Официальный оппонент

и.о. зав. кафедрой технологии нефтехимического синтеза
и искусственного жидкого топлива им. Башкирова А.Н.

ФГБОУ ВО «МИРЭА - Российский технологический университет»

Доктор технических наук по специальности 02.00.13 – нефтехимия, доцент

Пешнев Борис Владимирович

119435, г. Москва, улица Малая Пироговская, д. 1, стр. 5.

телефон: +7(495)246-0555 доб.479

E-mail peshnev@mitht.ru

Подпись Пешнева Б.В. заверяю

Первый проректор ФГБОУ ВО

«МИРЭА - Российский технологический университет»



Прокопов Н.И.