

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе и  
инновациям ФГБОУ ВО «Кубанский  
государственный технологический  
университет», к.т.н.

В.В.Шапошников

« 3 » 09 \_\_\_\_\_ 2024 г.

## ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Костиной Анны Сергеевны «Превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах в водо–метанольном отходе очистки природного газа» представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки)

### 1. Общая характеристика работы

Диссертационная работа Костиной А.С. выполнена на базе ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» и представляет завершённую научно–квалификационную работу, посвящённую исследованию каталитической активности различных адсорбентов в условиях превращений метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа. Изучен жизненный цикл модифицированных силикагелевых адсорбентов, проанализированы особенности их термокatalитической активности в условиях превращений метанола на установках подготовки газа к транспорту (УПГТ). По объёму и структуре диссертационная работа соответствует требованиям, предъявляемым ВАК России к кандидатским диссертациям.

### 2. Актуальность диссертации

Для удаления паров воды и тяжёлых углеводородов на УПГТ на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах активно используют адсорбционный метод. В ходе технологического процесса на УПГТ при регенерации насыщенного алюмосиликатного слоя адсорбированные компоненты переходят в газовую фазу с последующей конденсацией и образованием жидкого водо–метанольного отхода. Представленный соискателем анализ литературных и экспериментальных данных показал, что на стадии высокотемпературной регенерации модифицированных адсорбентов возможна утилизация метанола в диметиловый эфир (ДМЭ), которая может

существенно повысить экологичность протекающих процессов. Сопровождающие работу УПГТ химические реакции способствуют решению важной экологической проблемы по сокращению количества вредных отходов и выбросов в атмосферу. С другой стороны, эти данные представляют практический и теоретический интерес для минимизации антропогенного воздействия на окружающую среду благодаря снижению концентрации метанола в жидких отходах очистки природного газа. При высокотемпературной регенерации модифицированных силикагелевых адсорбентов важно достигнуть условий наиболее эффективного протекания термokatалитических превращений метанола в этих отходах. В связи с этим установление оптимальных условий конверсии метанола в ДМЭ на промышленных адсорбентах является важной, актуальной задачей и позволит управлять экологическими рисками. С этой точки зрения диссертационная работа Костиной А.С. направлена на решение актуальной научной проблемы, представляющей несомненный практический интерес.

### **3. Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа Костиной А.С. состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждений полученных результатов, общих выводов. Она изложена на 124 страницах печатного текста, включает 19 таблиц, 33 рисунка и приложения. Библиографический указатель содержит 196 наименований цитируемой литературы.

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

**В обзоре литературы** анализируются состав и свойства кислотно-основных катализаторов, определяющих каталитическую активность в конверсии метанола в безводных средах. Обсуждены кинетические модели для расчета скорости термokatалитических превращений метанола в ДМЭ на цеолитах и оксиде алюминия. Приводятся описание моделей и способов оценки энергии активации конверсии метанола в ДМЭ на катализаторах. Рассмотрены возможные допущения моделей, характеризующих реальные термokatалитические системы. Отмечено влияние водо-метанольной среды на скорость конверсии метанола в УПГТ, усложняющей выбор кинетической модели конверсии метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах. Анализируются факторы, влияющие на термokatалитические превращения используемого в качестве ингибитора гидратообразования метанола в ходе технологической регенерации модифицированных оксидом алюминия силикагелевых

адсорбентов на УПГТ. Отдельно в обзоре обсуждена возможность превращений аренов и сероводорода с образованием ДМС, тетраметилбензола, пентаметилбензола, гексаметилбензола в процессах работ промышленных установок. Показана необходимость выявления показателей для минимизации воздействия водо–метанольного отхода природного газа на окружающую среду.

**В экспериментальной части** описаны объекты исследования, реактивы и материалы, основное и вспомогательное научное оборудование, методы и методики анализа.

**В главе «Результаты и обсуждения»** приводятся результаты по установлению состава и структурных характеристик модифицированных силикагелевых адсорбентов; выявлению каталитической активности адсорбентов в условиях превращений метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа показателей; сравнительному анализу свойств адсорбентов в термокatalитических превращениях метанола; применению кинетических моделей каталитической активности адсорбентов в условиях превращений метанола; влиянию газового конденсата на конверсию метанола; анализу причин снижения термокatalитической активности адсорбентов в условиях конверсии метанола в процессе работы УПГТ.

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

#### **4. Степень достоверности результатов и обоснованности научных положений, выводов и заключения**

Степень достоверности результатов, научных положений и содержащихся в диссертационной работе выводов подтверждается значительным объемом представленных теоретических и экспериментальных данных, не противоречащих и удовлетворительно согласующихся с литературными данными. Весьма важно, что исследования проводились с высокой репрезентативностью и воспроизводимостью анализируемого материала с использованием современных инструментальных методов исследования – хроматографии, термического, рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа, электронной микроскопии, а также с использованием стандартных образцов.

Основные результаты диссертационного исследования соискателем изложены в статьях профильных научных журналов, широко обсуждены в материалах научных конференций. По результатам исследований опубликованы 8 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых в международных базах

данных Web of Science и Scopus, а также 11 тезисов докладов в материалах научных конференций.

### **5. Научная новизна диссертационного исследования**

Проведенные соискателем теоретические и экспериментальные исследования превращений метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа на модифицированных силикагелевых адсорбентах позволили однозначно выявить основные показатели, влияющие на эти процессы – структурные свойства, элементный и фазовый составы адсорбентов, физические факторы (температура, скорости потока газа).

Новизна диссертационного исследования заключается также в том, что различными кинетическими моделями соискателем впервые изучены процессы превращения метанола в водо–метанольном отходе очистки природного газа на адсорбентах, а также оценены значения энергии активации конверсии метанола на силикагелевом адсорбенте АСМ, проявившем наибольшую эффективность.

### **6. Теоретическая значимость работы**

Соискателем впервые различными кинетическими моделями проведена оценка термокаталитических превращений метанола по зависимостям концентрации метанола от времени нахождения реакционной смеси в реакторе при 160–290°C на модифицированных адсорбентах в водо–метанольном отходе при атмосферном давлении. Данные кинетических термокаталитических превращений метанола на адсорбентах АСМ, АСМ ВС, BASF КС–Trockenperlen Н и BASF КС–Trockenperlen WS, имевших первый порядок по метанолу, а на адсорбенте на основе оксида алюминия НИАП–АОС – второй, подтверждают отличие процессов в исследуемой системе от процессов, протекающих в газовых фазах. Энергии активации термокаталитических превращений оценены по Аррениусовской зависимости логарифма константы скорости реакции от обратной температуры и по соотношению Si/Al.

### **7. Практическая значимость исследования**

Соискателем установлены основные факторы, определяющие эффективность превращений метанола на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах и позволяющие управлять экологическими рисками утилизации водо–метанольного отхода очистки природного газа.

По результатам термокаталитических исследований превращений метанола на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах показана

целесообразность использования адсорбента АСМ при подготовке к транспортировке природного газа по морским магистральным газотранспортным трубопроводам.

## 8. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Полученные Костиной А.С. результаты диссертационного исследования могут использоваться промышленными предприятиями, осуществляющими свою деятельность в области добычи и подготовки природного газа (ООО «Газпром трансгаз Краснодар», другие дочерние предприятия ПАО «Газпром»), отраслевыми научными институтами и высшими учебными заведениями, занимающимися производственными и исследовательскими аспектами переработки газа (Астраханский государственный технический университет, Самарский государственный технический университет, Уфимский государственный нефтяной технический университет и др.).

Положения, выносимые на защиту, отвечают цели и задачам работы, не вызывают возражений, имеют научную новизну, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе следуют из представленных теоретических и экспериментальных результатов, обоснованы, и представляются достоверными. Работа Костиной А.С. имеет завершённый характер. Структура и объём диссертации, выводы, опубликованные соискателем научные статьи, а также автореферат полностью отражают и подтверждают научные положения, изложенные в данной диссертационной работе. Оформление диссертации и автореферата соответствует установленным требованиям. Работа логично изложена и аккуратно оформлена.

В работе имеются **замечания**, требующие пояснений, но принципиально не влияющие на общую положительную оценку:

1. Хотелось бы, чтобы соискатель более подробно обосновал, в чем заключается минимизация антропогенного воздействия метанола на окружающую среду.

2. На страницах 70 и 71 диссертации автором представлены результаты кинетических исследований превращений метанола на адсорбентах. Для одних адсорбентов кинетические исследования описываются первым порядком реакции, для других – вторым. Как автор может объяснить причину в различии порядков реакции для исследуемых образцов?

3. Хотелось бы также прояснить характер действия газового конденсата на каталитические свойства адсорбентов.

4. К сожалению, соискатель не в полной мере представил результаты термических исследований по пассивированию свойств адсорбентов в процессе их эксплуатации.

5. В тексте диссертации имеются некоторые терминологические неточности, а также стилистические опечатки (страницы 37, 59, 79, 82).

### Заключение

Сделанные замечания носят частный характер и не отражаются на общей положительной оценке исследования. Диссертационная работа Костиной А.С. производит благоприятное впечатление, является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему. Работа выполнена на высоком научном уровне, содержит большой теоретический и экспериментальный материал, обладает научной новизной и практической значимостью. Полученные результаты термokatалитических исследований превращений метанола на модифицированных оксидом алюминия силикагелевых адсорбентах имеют практическую значимость при выборе и использовании адсорбента при подготовке к транспортировке природного газа по морским магистральным газотранспортным трубопроводам.

Диссертационное исследование Костиной А.С. «Превращения метанола на модифицированных силикагелевых адсорбентах в водо-метанольном отходе очистки природного газа» соответствует паспорту научной специальности 1.5.15 – Экология (химические науки), (п. 5 и 6 направлений исследований), отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям п. 9–14 Положения о присуждении учёных степеней, утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 с изменениями, утвержденными Постановлением Правительства РФ от 20 марта 2021 г. № 426, а его автор, Костина Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.5.15 – Экология (химические науки).

Настоящий отзыв рассмотрен и утвержден на заседании кафедры технологии нефти и газа федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кубанский государственный технологический университет», протокол № 2 от 03.09.2024 г.

Заведующий кафедрой технологии нефти и газа  
ФГБОУ ВО «Кубанский государственный  
технологический университет»,  
д-р техн. наук, профессор

Юрий Павлович Ясьян

Почтовый адрес: 394018, г. Краснодар, ул. Красная, д. 135  
Тел.: 8 (988) 247-10-96, e-mail: yasiyan@yandex.ru



Ясьян Ю.П.  
Удостоверено  
руководитель отдела  
сотрудников  
Руссу Е.Н. Руссу  
09 20 24г.