

ОТЗЫВ официального оппонента

доктора химических наук, профессора Нестеренко Павла Николаевича на
диссертационную работу Гафаровой Элизы Багаутдиновны «Подбор эффективных
отечественных адсорбентов для глубокой осушки природного газа при
производстве СПГ», представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 2.6.12 «Химическая технология топлива и
высокоэнергетических веществ»

В современных условиях России с каждым годом возрастает роль и объемы получения сжиженного природного газа (СПГ). Это создает необходимость в создании эффективных независимых от политической конъюнктуры технологий его производства. Как известно, глубокая адсорбционная осушка является ключевым этапом в процессе производства СПГ. С учетом реализуемой в настоящее время правительством Российской Федерации программы импортозамещения **особенно актуальным** является изучение возможности использования перспективных отечественных адсорбентов для возможного их применения на установках глубокой адсорбционной осушки СПГ взамен импортных сорбентов. Вопреки тому, что производство адсорбентов в РФ достаточно широко развито, на многих предприятиях газопереработки, включая предприятия по сжижению природного газа, при осушке газа все еще применяются зарубежные сорбенты. Данное исследование направлено на решение нескольких конкретных научных задач в этой области. Во-первых, использование эффективных адсорбентов оптимизирует процессы удаления влаги из природного газа, что критически важно для предотвращения образования гидратов и коррозии в трубопроводах и оборудовании. Во-вторых, поиск и использование отечественных адсорбентов может существенно снизить затраты на производство СПГ за счет снижения зависимости от импортных материалов и дополнительных логистических расходов. Исследование также может способствовать созданию новых адсорбентов с улучшенными характеристиками, такими как повышенная сорбционная емкость, селективность и устойчивость к условиям эксплуатации. Поэтому, тематика и содержание представленной к защите диссертационной работы, выполненной Гафаровой Э.Б., несомненно **актуальны**.

В диссертации Гафаровой Элизы Багаутдиновны представлены результаты комплексных сравнительных исследований адсорбционно-десорбционных свойств, физико-механических свойств, кристаллохимической и пористой структуры, термической стабильности отечественных и зарубежных промышленных адсорбентов, применяемых в адсорбционной осушке газа при производстве СПГ и других процессах, требующих аналогичной степени осушки,

обладающие **научной новизной и имеющие практическую значимость**. Установлены особенности структуры и адсорбционных свойств адсорбентов на основе проведения комплексных сравнительных исследований современными физико-химическими методами состава, кристаллохимической и пористой структуры, термофазовых превращений, адсорбционных свойств промышленных отечественных и зарубежных адсорбентов, применяемых в осушке газов и показана эффективность использования отечественных промышленных адсорбентов при производстве СПГ. Получены кинетические зависимости процесса глубокой осушки газа с использованием отечественных адсорбентов на основе цеолитов А и Х в сравнении с применяемыми зарубежными цеолитными адсорбентами и установлена эффективность использования отечественных промышленных адсорбентов. Предложены модельные схемы механизма адсорбции влаги и регенерации адсорбента на основе комплексных исследований кинетики адсорбции влаги и регенерации адсорбента, пористой структуры, термофазовых превращений адсорбентов и показана ведущая роль ОН-групп в структуре адсорбентов для образования межмолекулярных водородных связей и обеспечения высокой адсорбционной активности сорбентов глубокой осушки газа в сравнении с донорно-акцепторными центрами в адсорбентах. Установлены особенности дегидроксилирования структуры отечественных и зарубежных адсорбентов на основе цеолитов А и Х методом дифференциально-термического анализа.

Содержание и структура диссертации. Рецензируемая диссертационная работа имеет традиционную структуру и состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы (162 ссылки) и приложения. Материал диссертации изложен на 170 страницах машинописного текста, включает 34 таблицы, 65 рисунков.

Во введении автором обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследования, показана новизна, теоретическая и практическая значимость проведенных исследований, изложены положения, выносимые на защиту, методология и методы исследования, степень достоверности полученных результатов личный вклад автора.

В первой главе (литературный обзор) рассмотрено современное состояние процесса адсорбционной осушки природного газа, основные виды адсорбентов, сущность процесса адсорбции и регенерации адсорбентов, закономерности осушки природного газа, применение процесса адсорбции на действующих производствах СПГ в РФ. В целом литературный обзор дает достаточно полное представление о свойствах адсорбентов, используемых в настоящее время для осушки природного газа.

Во второй главе (методическая часть) представлены технические требования к качеству СПГ и характеристики сырья и адсорбентов, выпускаемых отечественной промышленностью. Описаны методики определения и исследования химического и фазового состава, параметров пористой структуры, термогравиметрических исследований адсорбентов, изотерм адсорбции влаги из газов, кинетики сорбции влаги адсорбентами в статических и динамических условиях, оптимальных условий регенерации адсорбентов. В качестве адсорбентов для исследований были выбраны цеолиты типа А и Х (со связующим и без связующего (БС)) отечественного и зарубежного производства, активный оксид алюминия (АОА) и специальные импортные силикагели, используемые для осушки газа (GP-SORB WS и GP-SORB H).

В третьей главе, самой большой по объему в диссертации (57 страниц), приведены основные результаты физико-химических и адсорбционно-десорбционных исследований различных адсорбентов, используемых на производственных предприятиях для глубокой осушки природного газа. Особенный интерес представляет последний раздел главы, посвященный механизму адсорбции и десорбции воды на различных адсорбентах. Возможно, что этот часть этого раздела можно было включить в литературный обзор.

В четвертой главе проведены сравнительные технологические исследования процесса адсорбционной осушки газа при производстве СПГ, для которых были выбраны наиболее эффективные адсорбенты из числа изученных. При этом диссертант убедительно показывает, что по базовым свойствам отечественные сорбенты не уступают зарубежным аналогам.

В конце каждой главы имеются **выводы**, а **в заключении** автор формулирует основные результаты проделанной работы.

Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации. Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций подтверждена апробацией результатов исследования на научно-практических конференциях и полным отражением основных результатов в опубликованных автором научных трудах. Научные положения, сформулированные в диссертации, базируются на анализе технической литературы, работ предыдущих исследователей, в том числе Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Губкинского университета, Томского политехнического университета, Уфимского государственного нефтяного технического университета, МГУ имени М.В. Ломоносова, Астраханского государственного технического университета, имеющих многолетний опыт исследований и разработок в области адсорбции. Представленные в работе **выводы достоверны и обоснованы**, подвержены соответствующим экспериментальным материалам и не вызывают сомнений.

Ценность для науки и практики результатов работы. Диссертационная работа Гафаровой Э.Б. обладает значительной ценностью как для науки, так и для практики. Комплексные исследования способствуют углублению знаний о природе и механизме взаимодействий структуры молекул воды со структурными особенностями цеолитов и механизму регенерации цеолитных адсорбентов, используемых в осушке природного и других газов. Кроме того, продолжение работы в данном направлении может привести к созданию или улучшению отечественных адсорбентов, поддерживая развитие новых технологий в данной области.

Стоит отметить, что на основе проведенных комплексных исследований предложено технологическое решение по регенерации адсорбентов. Рассмотрена взаимосвязь термической обработки адсорбентов, результаты дифференциально-термического анализа и рентгенофазового анализа и их адсорбционную активность. С практической точки зрения, эффективные адсорбенты могут значительно снизить затраты на производство СПГ, повышая экономическую эффективность процессов. Глубокая осушка природного газа улучшает его качество, что критически важно для последующего использования и транспортировки. Кроме того, разработка и внедрение отечественных адсорбентов способствует снижению зависимости от импортных материалов и технологий, что является важным шагом для поддержки отечественного производства.

Подтверждение опубликования основных результатов диссертации в научной печати. Основное содержание диссертационная работа Гафаровой Э.Б. изложено в 12 статьях в рецензируемых журналах (все индексируются в РИНЦ, 3 из них в Scopus). Работа прошла *отличную апробацию* в виде многочисленных докладов, сделанных на международных и всероссийских конференциях по профилю диссертации (ряд докладов не вошел в список работ по теме диссертации). Во большинстве статей Гафаровой Э.Б. является первым автором, поэтому ее большой личный вклад в публикациях не вызывает сомнений.

Соответствие содержания автореферата основным положениям диссертации. Автореферат построен по принципу доказательства положений, выносимых на защиту, что позволило автору достаточно полно раскрыть содержание диссертации. Основное содержание автореферата соответствует тексту диссертации.

По содержанию и оформлению диссертационной работы имеются следующие вопросы и замечания.

1. Автор упоминает тенденцию к внедрению китайских адсорбентов для осушки природного газа на отечественных предприятиях. Поскольку, это тоже импортный сорбент, который может составить конкуренцию отечественным

сорбентам, то имело бы смысл привести хотя бы основные характеристики этого сорбента в работе.

2. В работе проведено сравнение базовых характеристик адсорбентов относительно их способности поглощать воду. Хотелось бы увидеть комментарии относительно вторичных эксплуатационных параметров сорбентов, таких как истираемость, механическая прочность и т.д.
3. Чем был обусловлен выбор уравнений для определения констант скоростей адсорбции и десорбции?
4. Диссертант в работе по адсорбции, десорбции и регенерации недостаточно внимания уделяет форме и размеру частиц исследованных адсорбентов. Целесообразно было бы указать для каких конкретно частиц проводились измерения, поскольку ряд, особенно кинетических, параметров, определяется диффузией воды в частицах.
5. В ряде таблиц (26, 31) приведены значения измеренных и рассчитанных констант адсорбции и десорбции. В ряде случаев константы имеют близкие значения, поэтому для определения достоверно значимых различий необходимо было бы указать соответствующие ошибки или доверительные интервалы.
6. По оформлению работы имеется ряд замечаний:
 - В ряде случаев используется устаревшая классификация сорбентов по размеру пор – мелко-, средне- и крупнопористые) вместо официально признанной ИЮПАК (микро-, мезо и макропористые)4
 - автор часто использует различные единицы измерений (например, для измерения механической прочности частиц используются до трех разных, что затрудняет восприятие материала;
 - вряд ли имеет смысл указывать средний размер пор с точностью до сотых ангстрема;
 - в списке работ присутствует относительно большое количество возрастных ссылок;
 - некоторые рисунки перегружены и трудночитаемы (особенно в автореферате, см. рис.5,6) из-за сходства цветов и слишком маленьких обозначений экспериментальных точек на кривых;
 - в списке литературы в ссылках на информацию в интернете следует указать дату, когда соответствующая страница посещалась автором в последний раз;
 - в заключении первый вывод занимает 1,5 страницы, что не совсем обычно для выводов.

Тем не менее указанные замечания не влияют на положительное восприятие работы и не имеют принципиального значения.

Диссертационное исследование Гафаровой Элизы Багаутдиновны «Подбор эффективных отечественных адсорбентов для глубокой осушки природного газа при производстве СПГ» является законченной научно-квалификационной работой, в которой содержится новое решение научной задачи по разработке рекомендаций по улучшению существующих технологий глубокой осушки газа, имеющей важное значение как для промышленности, так и для науки. Работа соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, согласно 2.2 раздела II Положения о присуждении ученых степеней в федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Российский университет дружбы народов», утвержденного ученым советом РУДН протокол № УС-1 от 22.01.2024 г., а ее автор, Гафарова Элиза Багаутдиновна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Ведущий научный сотрудник НИЛ адсорбции и катализа ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», доктор химических наук (02.00.02 – Аналитическая химия), профессор

Нестеренко Павел Николаевич

9.12.2024 г.

Контактные данные оппонента: p.nesterenko@phys.chem.msu.ru

Адрес места работы:

119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет

Тел.: +7 (495) 939-10-00;

e-mail: info@rector.msu.ru

