

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертационной работе

Очередько Андрея Николаевича
на тему «Окисление газообразных олефинов в плазме барьерного разряда»
представленной на соискание ученой степени

кандидата химических наук

по специальности 02.00.13 - нефтехимия

Научная область, к которой относятся материалы, изложенные в диссертации – электрофизические методы конверсии углеводородных газов. Объект исследований – окислительная конверсия газообразных олефинов в барьерном электрическом разряде.

Выполненные исследования актуальны. Переработка природного и попутного углеводородного газа является наиболее важной задачей современной химии газов. Окиси газообразных олефинов, в частности, окись пропилена, являются ценнейшим химическим сырьем основного органического синтеза, которые широко используются в промышленности. Разработка новых технологий, позволяющих снизить затраты на производство, повысить селективность процесса и расширить спектр синтезируемых продуктов на одной установке за счет изменения режима работы, несомненно актуальна. Плазмохимические методы конверсии позволяют реализовать неравновесные условия протекания химических процессов, что расширяет диапазон их возможных применений.

Научная новизна проведенного исследования несомненна и может быть отражена следующими положениями:

1. Впервые выполнены исследования физико-химических закономерностей окисления пропилена, а также этилена и бутилена в барьерном разряде в условиях эффективного удаления продуктов реакции из зоны действия разряда за счет их растворения в плёнке жидкого октана. Такая схема конверсии позволила предотвратить образование продуктов глубокого окисления и полимеризации, характерных для конверсии углеводородных газов в плазме газового разряда. При этом получена высокая степень конверсии за один проход реагентной смеси через разрядную зону барьерного разряда.

2. На основании результатов экспериментов по окислению пропилена в барьерном разряде разработан механизм реакции. Механизм включает образование атомарного кислорода под действием электронов барьерного разряда, его присоединение по двойной связи олефина с формированием промежуточного соединения, из которого получают конечные продукты.

Практическая ценность диссертации состоит в том, что полученный большой объем экспериментальных данных о компонентном составе продуктов плазмохимического окисления пропилена, а также этилена и бутилена в барьерном разряде и селективности их образования в сочетании с результатами по энергозатратам имеет важное значение для моделирования и дальнейшей оптимизации процесса плазмохимической конверсии. Большое практическое значение имеет экспериментально полученный эффект дополнительного образования атомарного кислорода в плазме барьерного разряда при добавлении азота без изменения набора продуктов окисления. Полученные данные свидетельствуют о перспективности замены дорогого кислорода дешёвым воздухом при окислении пропилена.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием независимых дублирующих методик измерения характеристик продуктов конверсии и параметров процесса синтеза, сопоставлением и приемлемым совпадением результатов экспериментов с результатами расчетов и численного моделирования, а также сопоставлением полученных результатов с данными других исследователей. Полученные результаты не противоречат существующим представлениям о механизмах плазмохимической конверсии углеводородных газов. Материалы исследований, включенных в диссертацию, неоднократно докладывались на профильных конференциях и получили положительную оценку научного сообщества.

Научные положения, выносимые на защиту, выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, **достаточно обоснованы**. В диссертации представлено достаточно большое количество экспериментальных данных о влиянии параметров плазмохимического процесса в барьерном разряде на окисление пропилена и селективность образования продуктов. Тщательно и с использованием современного оборудования выполнен анализ состава образующихся продуктов конверсии.

Однако диссертационная работа имеет недостатки.

1. В диссертации не указаны погрешности селективности образования продуктов окисления пропилена и его степени конверсии, что затрудняет определить закономерности влияния параметров барьерного разряда (напряжение, разрядный промежуток и др.) на процесс конверсии. Погрешность хроматографического анализа (5%) не учитывает погрешность из-за изменения режима работы плазмохимического реактора, состава исходной реагентной смеси, скорости потока реагентной смеси в реакторе и др.

2. При анализе механизма окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда не рассмотрены реакции в жидкой фазе (пленка жидкого октана). В то же время в литобзоре отмечено, что механизм окисления предельных углеводородов в барьерном разряде (стр. 9 диссертации) относится как к жидкой, так и к газовой фазам.

3. Научные положения, выносимые на защиту, должны содержать результаты анализа экспериментальных данных с формулировкой основных закономерностей. Второе защищаемое положение: «Закономерности окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда» и третье защищаемое положение «Механизм окисления газообразных олефинов в плазме барьерного разряда» недостаточно полно отражают закономерности плазмохимических процессов, изложенные в диссертации.

4. Выбор барьерного разряда для проведения экспериментов не обоснован. Отмеченные в диссертации преимущества барьерного разряда (неизотермичность плазмы, обладающей высокой энергией электронов и низкой температурой газа), присущи всем видам электрического разряда, кроме дугового. Сравнительный анализ разных видов электрических разрядов, приведенный в нашей монографии, показал, что энергозатраты на плазменный пиролиз метана в барьерном импульсном разряде превышают 100 эВ/молекулу и являются максимальными по сравнению с другими разрядами. Кроме того, барьерный разряд обладает низкой производительностью конверсии углеводородных газов, не превышающей 20-40 мл/мин.

5. Имеются погрешности при оформлении рисунков. На рисунке 5 диссертации представлена общая схема генератора, но не показана цепь подачи импульсов напряжения от задающего генератора на управляющий вход тиристора VT. Ёмкостной шунт (конденсатор С на рисунке 7 диссертации) для измерения переносимого в разрядном промежутке заряда подключен к корпусу реактора, а не к токовому шунту.

Необходимо отметить, что указанные недостатки в целом не могут повлиять на общую положительную оценку диссертационной работы А.Н. Очередыко, которая хорошо сочетает в себе как расчеты, так и эксперимент. Основные результаты работы опубликованы в авторитетных журналах, входящих в список ВАК, и материалах профильных научных конференций.

Рекомендации по использованию результатов работы: полученные результаты рекомендуется использовать при разработке, оптимизации режима работы установки и моделировании плазмохимической конверсии углеводородных газов.

Материалы диссертационного исследования могут быть использованы при чтении лекционных курсов по дисциплинам «Физика и техника низкотемпературной плазмы, плазмохимия и плазменные технологии обработки и модификации свойств материалов», «Взаимодействие заряженных частиц с веществом. Физика и техника мощных пучков заряженных частиц. Радиационно-пучковые технологии модифицирования материалов», направление 140200 "Электроэнергетика", магистерская программа "Техника и физика высоких напряжений".

Результаты диссертационной работы могут быть использованы в вузах, НИИ и на предприятиях, исследующих и использующих электрофизические методы конверсии углеводородных газов, в частности, Институте электрофизики УрО РАН, Физическом институте РАН, Институте сильноточной электроники СО РАН, Томском политехническом университете.

Диссертация написана достаточно обстоятельно и подробно, дает целостное впечатление о работе. Автореферат отражает основное содержание диссертации.

Таким образом, можно заключить, что диссертация соответствует требованиям Положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 года. В диссертационной работе изложены научно обоснованные технические и технологические решения плазмохимической конверсии углеводородных газов, имеющие существенное значение для развития страны. Автор диссертационной работы Очередыко Андрей Николаевич по уровню своей квалификации, безусловно, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 02.00.13 - Нефтехимия.

Официальный оппонент: Пушкарев Александр Иванович
доктор физико-математических наук, профессор
634028 г. Томск, пр. Ленина 2а, корпус 11.
e-mail: airush@mail.ru
тел. 913-827-16-07


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

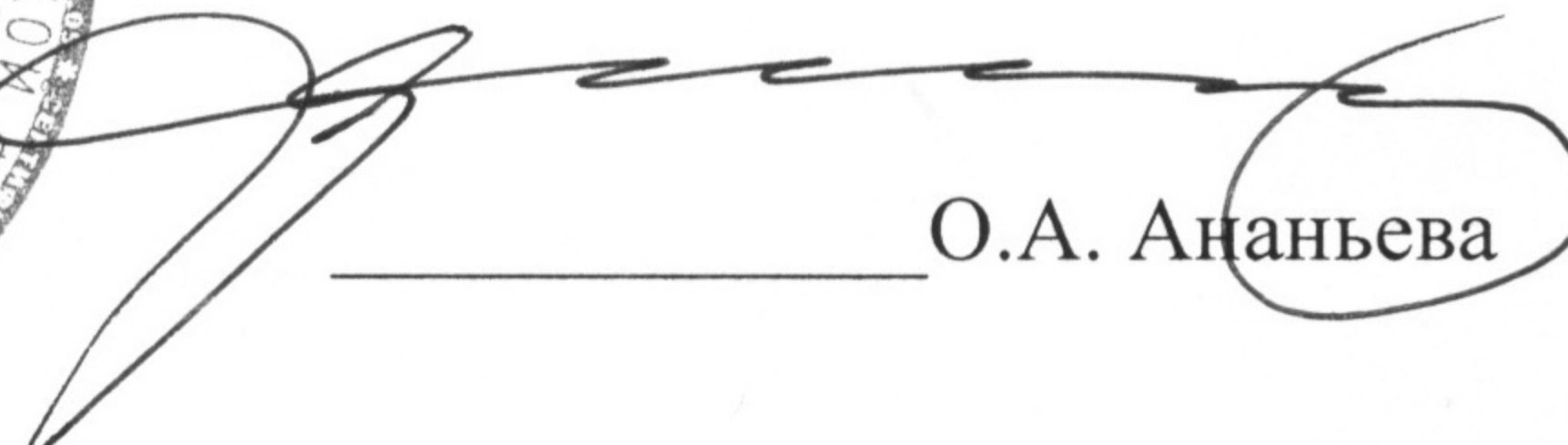
кафедра Техники и электрофизики высоких напряжений (с декабря 2015 года переименована в кафедра Высоковольтной электрофизики и сильноточной электроники), профессор

«Подпись Пушкарева А.И. заверяю»

Ученый секретарь Томского политехнического университета



 А.И. Пушкарев

 О.А. Ананьева

18 декабря ____ 2015 года