

«УТВЕРЖДАЮ»



Генеральный директор  
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», д.т.н.

Д.В. Люгай

« 25 » марта 2018 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации Общества с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ» на диссертацию Сизикова Артёма Александровича «Двойные клатратные гидраты метана с бромидом тетрабутиламмония, трибутилфосфиноксидом и изопрпанолом», представленную на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия

### 1. Актуальность темы диссертации

Гидраты природного газа являются соединениями включения и их можно рассматривать как «молекулярный контейнер», в котором молекулы метана и других газов «хранятся» в клатратных полостях льдоподобного кристаллического каркаса из молекул воды. В течение последнего десятилетия развивается новое направление технологических исследований – транспортировка и хранение природного газа в гидратном состоянии. Разработка этой технологии требует междисциплинарных исследований, включая детальное изучение двойных газовых гидратов: их состава, структуры и свойств. Основой для реализации рассматриваемой технологии является информация о физико-химических свойствах газовых гидратов. К таким свойствам можно отнести твёрдое агрегатное состояние гидратов природного газа, их значительное удельное газосодержание, а также длительное существование метастабильных фаз, проявляющееся в эффекте замедленного разложения газогидратных частиц («самоконсервация гидратов»).

Актуальность диссертационной работы Сизикова А.А. определяется основными направлениями современных гидратных исследований и связана перспективным новым объектом – двойными газовыми гидратами. Выбор объекта исследований обусловлен

практическими потребностями в разработке газогидратных технологий на современном этапе.

## **2. Научная новизна и результаты работы**

Основной целью диссертационной работы Сизикова А.А. является экспериментальное изучение двойных гидратов метана. В качестве модельных систем выбраны трёхкомпонентные системы «ТБАБ – метан – вода», «ТБФО – метан – вода» и «2-пропанол – метан – вода». Впервые получены основные характеристики двойных гидратов, их состав, структура, распределение гостевых молекул в полостях гидратного каркаса и максимальное газосодержание. Следует отметить применение диссертантом для решения поставленных задач современных экспериментальных методов, таких как метод ДТА под давлением, РСА, термоволюмометрия и спектроскопия комбинационного рассеяния.

В диссертации применительно к двойным гидратам разработаны новые экспериментальные методики приготовления закалённых гидратов, получения прессованных двойных гидратов 2-пропанола, методика дифференциального термического анализа для измерения температур разложения гидратов, методики «скачка давления» для построения равновесных кривых образования/разложения двойного гидрата.

В работе представлены значимые новые экспериментальные результаты по синтезу/разложению двойных газовых гидратов и дана их интерпретация со структурной точки зрения. В качестве данных для сравнения изучены Р-Т равновесные кривые гидратов ТБАБ в двойной системе «ТБАБ – вода». В экспериментах обнаружено, что процессы гидратообразования в тройной системе «ТБАБ – метан – вода» существенно отличаются от гидратообразования в двойной системе. В тройной системе при низких концентрациях ТБАБ в водных растворах образуется двойной гидрат метана и ТБАБ, а также гидрат метана структуры КС-I. Диссертантом проведён сравнительный анализ условий гидратообразования тройных систем «ТБАБ – метан – вода», «ТБФО – метан – вода» и «2-пропанол – метан – вода», а также удельного газосодержания синтезированных двойных гидратов. Выявлены особенности газосодержания и газовыделения в зависимости от концентрации ТБАБ, ТБФО и 2-пропанола в водных растворах. Различные газосодержания образцов связывались со структурными особенностями газовых гидратов и условиями их синтеза.

К основным результатам диссертационной работы Сизикова А.А. можно отнести экспериментальное изучение равновесных кривых двойного гидрата 2-пропанола и метана.



Диссертант в ходе исследований показал, что равновесные Р-Т условия для гидрата 2-пропанола и метана характеризуются по сравнению с гидратом метана меньшими давлениями при заданной отрицательной по Цельсию температуре. При этом максимальное удельное газосодержание в двойном гидрате 2-пропанола и метана (10,3 масс. %) незначительно меньше газосодержания гидрата метана (12,9 масс. %), что показывает возможности технологического применения 2-пропанола в качестве добавки для синтеза гидратов метана в гидратной технологии транспортировки и хранения природного газа.

### **3. Степень обоснованности научных положений и выводов**

Обоснованность научных положений, выводов и методик, разработанных в диссертационной работе, сомнений не вызывает. Они сформулированы на основе достоверных экспериментальных данных, полученных комплексом независимых физико-химических методов исследования. Адекватность каждого экспериментального метода была проверена на ранее изученных системах. Основные научные положения и выводы однозначно сформулированы и соответствуют содержанию диссертации.

### **4. Научная и практическая значимость результатов диссертации**

Значимость результатов диссертационной работы для науки и практики состоит в полученных новых знаниях о свойствах и характеристиках двойных газовых гидратов. Исследование состава и структуры двойных гидратов существенно с точки зрения их практического использования в газовой отрасли, в том числе при разработке технологических решений в области транспортировки и хранения природного газа. Полученные фазовые диаграммы двойных гидратов могут быть использованы в лекционных курсах по нестехиометрическим соединениям.

### **5. Оценка содержания диссертации**

Диссертация является завершённой научно-исследовательской работой. Поставленные исследовательские и научные задачи решены, цели диссертационного исследования достигнуты. Получен большой объем новых экспериментальных данных в области двойных гидратов метана с привязкой к практическим задачам.

### **6. Подтверждение опубликования основных результатов в научных изданиях**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в пяти статьях в рецензируемых научных журналах, входящих в «Перечень...» ВАК Минобрнауки РФ и

индексируемых в международной информационно-аналитической системе научного цитирования Web of Science. Результаты диссертации опубликованы в виде тезисов 15-ти докладов в материалах российских и международных конференций.

## **7. Замечания по работе**

1. По терминологии. Вместо «углекислый газ» лучше использовать «диоксид углерода» (согласно рекомендациям ИЮПАК). Следует также отметить наличие некоторого количества опечаток и стилистических ошибок.

2. Отсутствуют ссылки на пионерские работы Маленко Э.Б. (1975-1978 гг.), в которых впервые были изучены фазовые равновесия двойных гидратов этилена с ингибиторами-неэлектролитами (включая водный раствор 2-пропанола).

3. Механизм эффекта самоконсервации двойных гидратов не вполне прояснен, не предложены модели его реализации в случае двойных гидратов метана. В дальнейшем целесообразно провести детализированные исследования кинетики разложения двойных гидратов в зависимости от термобарических условий.

4. Согласно полученным результатам 2-пропанол не является ингибитором гидратообразования, даже при малых его концентрациях ингибитора в водном растворе (в отличие от метанола и этанола). Целесообразно в дальнейшем более полно исследовать концентрационную зависимость условий гидратообразования в водных растворах 2-пропанола, не только для метана, но и для других газов-гидратообразователей.

5. В диссертационной работе на стр. 93 приведено экспериментальное исследование двойных гидратов с водородом. Результат этого эксперимента не нашел отражения в автореферате.

Сделанные замечания носят частный характер и скорее являются пожеланиями к дальнейшей работе и, таким образом, не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы, а также не затрагивают её основных выводов и защищаемых положений.

## **8. Рекомендации по практическому использованию результатов и выводов**

Результаты диссертационной работы могут быть использованы при дальнейшем изучении двойных гидратных систем, при разработке технологий разделения газовых смесей, а также технологий хранения и транспортировки метана и природных газов. Данные о



составах и структурах соединений, образующихся в системах (ТБАБ, ТБФО, 2-пропанол-метан-вода), перспективны для обоснованной оценки газосодержания этих клатратных соединений. Данные об областях устойчивости двойных гидратов представляются полезными при разработке эффективных методов синтеза этих веществ.

#### 9. Соответствие содержания автореферата содержанию и выводам диссертации

Автореферат полностью отражает основные результаты диссертационной работы и обосновывает выводы защищаемых положений.

#### 10. Заключение

Диссертация Сизикова А.А. представляется целостной и логически завершённой научно-квалификационной работой. Диссертация удовлетворяет п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г., а соискатель Сизиков Артём Александрович заслуживает присуждения учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия.

Отзыв на диссертацию Сизикова Артёма Александровича обсуждён и одобрен на семинаре Центра добычи газа ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (протокол №1 от 02.03.2018 г.). На семинаре присутствовало 19 сотрудников (из них 15 с учёной степенью).

Отзыв подготовили:

Главный научный сотрудник Центра добычи газа  
доктор химических наук, профессор  
Ведущий научный сотрудник Центра добычи газа  
кандидат физико-математических наук

В.А. Истомин

С.И. Долгаев

02 марта 2018 г.

Почтовый адрес: Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ», 142717, РФ, Московская обл., Ленинский р-н, с/п Развилковское, п. Развилка, Проектируемый проезд № 5537, вл. 15, стр. 1

Тел.: +7 498 657 42 06 Электронная почта: V\_Istomin@vniigaz.gazprom.ru

Подписи В.А. Истомина и С.И. Долгаева заверяю

