

## ОТЗЫВ

официального оппонента Ивашкиной Елены Николаевны  
на диссертационную работу Жилиной Валерии Анатольевны на тему  
«Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива  
от серусодержащих примесей», представленную на соискание ученой  
степени кандидата технических наук по специальности  
2.6.13. – «Процессы и аппараты химических технологий»

### 1. Актуальность темы диссертации

Современные высокие экологические требования к содержанию вредных соединений в выхлопных газах автотранспорта приводят к необходимости глубокой очистки дизельных топлив от ряда примесей, в первую очередь сераорганических. Мощные установки гидроочистки дизельного топлива производительностью 2–3 млн т/год в большинстве случаев построены на нефтеперерабатывающих заводах еще в прошлом веке и через каждые 8-12 лет модернизируются для обеспечения требуемого качества получаемого топлива. При этом модернизация установок требует больших инвестиций и обеспечивается за счет монтажа новых реакторов с объемом загружаемого катализатора 100-200 м<sup>3</sup> или замены катализатора в реакторах на более дорогостоящий. Повышение требований к качеству очистки в ходе эксплуатации промышленной установки часто приводит к существенному снижению ее производительности. Поиск эффективных технологических приемов, позволяющих достичь глубокого гидрообессеривания сырья при незначительных затратах на модернизацию действующих установок, является актуальной задачей нефтеперерабатывающей промышленности. При этом гидроочистка относится к наиболее сложно моделируемым крупнотоннажным процессам нефтепереработки ввиду ряда неблагоприятных факторов, в первую очередь,

из-за сложности адекватного представления в модели десятков сераорганических соединений в составе сырья с различной реакционной способностью. Поиск способов характеристики исходного сырья по сераорганическим веществам и учета изменения их концентрации в ходе химического превращения является одной из базовых задач как физического, так и математического моделирования процесса гидроочистки дизельного топлива. Диссертационная работа Жилиной В.А. как раз находится в русле поиска решений этих актуальных проблем.

## **2. Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации**

Научные положения, лежащие в основе развиваемых доказательств, не противоречат базовым теоретическим представлениям о физико-химических закономерностях протекания процессов в каталитическом реакторе гидроочистки, основные выводы и рекомендации, сформулированные в диссертации, базируются на глубоком анализе научно-технической литературы, на результатах собственных экспериментов, проведенных на лабораторной установке и с помощью математического моделирования большого числа вариантов процесса гидроочистки, являются аргументированными и полностью раскрывают цель и задачи работы.

## **3. Значимость для науки диссертационных исследований автора**

Жилиной В.А. предложен новый принцип представления исходного сырья процесса как совокупности узких фракций, в каждой из которых все сераорганические примеси, независимо от их строения, формируют один псевдокомпонент, концентрация которого определяется с помощью простейшего анализа на содержание общей серы, что позволяет в несколько раз сократить количество экспериментов по сравнению с известными концепциями псевдокомпонентов, предполагающих объединение сернистых соединений исходного сырья по соответствующим гомологическим рядам.



Такой подход позволяет обеспечить математическое описание процесса раздельной гидроочистки предварительно фракционированного исходного сырья с формированием необходимых характеристик легкой и тяжелой широких фракций, поступающих в разные реакторы. Математическое моделирование работы двухреакторного узла гидроочистки при варьировании состава широких фракций практически обосновывает режимные параметры комплекса аппаратов: ректификационной колонны и реакторного узла. Теоретически обосновано, что при раздельной гидроочистке предварительно фракционированного сырья процесс может быть реализован на меньшем количестве катализатора, чем в традиционном процессе с последовательным соединением реакторов, без потерь качества товарной продукции. Результаты выполненного математического моделирования процесса гидроочистки показывают, что для любого вида исходного сырья можно рассчитать такую температурную границу его деления на легкую и тяжелую широкие фракции, при которой количество загружаемого в реакторы катализатора минимизируется.

#### **4. Практическая значимость результатов диссертационной работы**

В работе доказана перспективность процесса раздельной гидроочистки двух широких фракций предварительно разделенного исходного сырья, позволяющего минимизировать объем катализатора, загружаемого в реакторный блок по сравнению с типовыми установками гидроочистки с последовательно расположенными реакторами. При этом соискатель подробно описывает алгоритм экспериментально-аналитической оптимизации двухреакторного блока гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей с раздельным гидрированием двух широких фракций, включающий экспериментальную проработку процесса и компьютерные расчеты, что позволяет на практике достаточно гибко адаптировать предложенную технологию под конкретный вид сырья. Кроме

того, выполнены предварительные расчеты экономических показателей, достигаемых в результате модернизации действующих установок гидроочистки по запатентованному способу гидроочистки дизельного топлива (RU 2691965), подтверждающие не только техническую, но и экономическую эффективность данной технологии.

## **5. Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации**

Результаты диссертационной работы Жилиной В.А. могут быть использованы на нефтеперерабатывающих предприятиях, а также в научно-исследовательских и проектных институтах при проектировании новых и модернизации действующих установок гидроочистки дизельного топлива в части оптимизации проведения процесса для получения товарного топлива высокого качества и повышения производительности существующих производств.

Результаты диссертационной работы Жилиной Валерии Анатольевны могут быть использованы в следующих научных учреждениях: Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Санкт-Петербургский горный университет, Институт химии нефти СО РАН, Самарский государственный технический университет, Национальный исследовательский Иркутский государственный технический университет, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Пермский национальный исследовательский политехнический университет.

## **6. Оценка содержания диссертации**

Диссертационная работа включает введение, шесть глав, выводы, а также список использованных источников из 152 наименований. Работа



содержит 212 страниц машинопечатного текста, в том числе три приложения на 20 страницах, 40 таблиц и 42 рисунка. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ВАК РФ и соответствует поставленной цели и решаемым задачам.

По материалам диссертации опубликованы 30 работ, включая: 1 статью в журнале, индексируемом в международной базе Scopus, 6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ, 2 патента РФ на изобретение, 2 свидетельства РФ на программу ЭВМ и 19 публикаций в журналах и материалах конференций.

Во введении автором обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, описаны научная новизна, теоретическая и практическая значимости работы, отражены выносимые на защиту положения.

В первой главе обзорно описаны химизм, режимные параметры, технологическая специфика и катализаторы процесса гидроочистки дизельного топлива. Дан достаточно подробный критический анализ математических моделей процесса гидроочистки и концепций учета характеристики перерабатываемого сырья, а также оформления реакторных блоков типовых установок гидроочистки и известных способов их модернизации. В качестве перспективного направления дальнейших исследований рассмотрена отдельная гидроочистка предварительно фракционированного сырья.

Во второй главе приведены характеристики дизельной фракции 180-320 °С, лабораторных установок, методики подготовки катализатора и экспериментальных исследований. Описаны методы исследования физико-химических свойств свежего и отработанного после двухлетней эксплуатации на промышленной установке кобальт-молибденового катализатора с помощью азотной порометрии, ИК спектроскопии, порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, термогравиметрического анализа и элементного анализа.

Описана методика определения общей серы в сырье и образцах гидрогенизата.

В третьей главе приведены результаты исследований кинетики гидроочистки прямогонной дизельной фракции 180-320 °С на образцах свежего и регенерированного отработанного катализатора и их обсуждение. На лабораторной установке при варьировании режимных параметров автором были достигнуты показатели глубины обессеривания ниже 10 ppm. Экспериментально полученные данные были использованы для тестирования известных уравнений кинетики реакции гидродесульфуризации и обосновали применимость в последующих расчетах кинетики процесса первого порядка реакции по общей сере. На основе собственных экспериментов и литературных данных рассчитаны значения эффективных констант скоростей реакций гидродесульфуризации  $K_{эф}$  и приняты для дальнейшего математического моделирования процесса в диапазоне 1-16 ч<sup>-1</sup>.

В четвертой главе подробно описана предлагаемая для анализа различных схем реакторного узла установки гидроочистки дизельного топлива упрощенная математическая модель процесса, которая базируется на новом способе представления исходного сырья процесса в виде  $N$  узких фракций, в каждой из которых совокупность серусодержащих примесей рассматривается как один псевдокомпонент, характеризуемый содержанием общей серы и константой скорости реакции гидродесульфуризации. Проведена верификация математической модели путем сравнения загрузки катализатора в реальный реакторный блок и результатов расчета загрузки выполненного по математической модели с помощью соответствующей программы ЭВМ с погрешностью расчета 0,71% отн. На основе расчетов большого числа вариантов процесса отдельной гидроочистки сырья (более 200) по математической модели двухреакторной установки доказана эффективность гидроочистки предварительно фракционированного на две фракции исходного сырья. Этот прием позволяет снизить количество катализатора, необходимого для обеспечения высоких требований



по содержанию серы в товарном топливе, в 1,5-2 раза по сравнению с проточным оформлением типовых реакторных блоков или, соответственно, увеличить производительность действующих установок при переобвязке реакторов с сохранением загружаемого в них катализатора и строительстве ректификационной колонны для разделения сырья на две широкие фракции с оптимальной температурной границей деления сырья.

В пятой главе проанализированы результаты исследований физико-химических свойств образцов свежего и отработанного после двухлетней эксплуатации кобальт-молибденового катализатора, свидетельствующие об изменении текстуры катализатора, связанной, в основном, с его зауглероживанием и изменением соотношения кобальта и молибдена. Однако окислительная регенерация отработанного катализатора и экспериментальное тестирование затем на лабораторной установке свидетельствует о возможности повторного использования катализатора для гидроочистки дизельного топлива.

В шестой главе представлена материалы по новым разработкам Жилиной В.А., защищенным патентами: конструкции каталитического реактора для использования в реакторном блоке установки гидроочистки, обеспечивающей ввод квенчингового газа в среднюю часть реактора для дополнительного теплосъема, и новому способу гидроочистки дизельного топлива, для которого рассмотрены схемы с предварительным разделением исходного сырья на две широкие фракции непосредственно на установке гидроочистки и на установке АВТ с последующей их раздельной подачей в реакторы установки гидроочистки. Рассчитан возможный экономический эффект трех вариантов модернизации установки гидроочистки дизельного топлива на установке Л-24-7 при замене последовательного соединения реакторов на реакторный блок с раздельной гидрообработкой, позволяющий получить прибыль за счет оптимизации технологического режима на действующем производстве таким образом, что не только обеспечивается требуемая для товарного топлива глубина

обессеривания на уровне 10 ppm, но и появляется возможность увеличения производительности установки по качественному дизельному топливу с текущих 460,5 тыс. т/год до проектного значения 2,8 млн т/год.

В заключении сформулированы основные выводы по работе, характеризующие всю совокупность исследований и разработок представленной к защите диссертации.

Автореферат по форме, содержанию и оформлению соответствует требованиям ВАК РФ, полностью отражает основное содержание и выводы, изложенные в диссертации.

## **7. Замечания по работе**

1. В работе соискателем предложен способ формализации механизма процесса гидроочистки, основанный на представлении исходного сырья в виде нескольких узких фракций, в каждой из которых совокупность сернистых соединений рассматривается как псевдокомпонент, характеризующийся содержанием общей серы. Соискателю следовало конкретизировать, как было выполнено разбиение на псевдокомпоненты и в чем преимущества такого подхода по сравнению с известными, например, формированием псевдокомпонентов, включая в один псевдокомпонент разные классы сераорганических соединений.

2. В работе в качестве объектов исследований выбраны различные варианты модельного сырья, отличающиеся распределением сераорганических компонентов в дизельном топливе. На результатах выполненных исследований построена математическая модель. В работе нет сопоставления состава модельного сырья с фактическим распределением серы в дизельных фракциях. Насколько могут отличаться такие составы?

3. Следовало пояснить, как получены уравнения, для расчета концентрации общей серы в  $i$ -м псевдокомпоненте (табл. 4 автореферата и 4.11 диссертации). Какие значения может принимать  $i$ ? Что такое  $G_i$ ? Что



означает «диапазон концентраций серы»? О чем говорит параметр «средняя концентрация серы»?

4. Требуется пояснения, как работает уравнение 4.7 (соответствует ур. 5 в автореферате)? Из результатов лабораторного эксперимента или промышленного пробега установки можно получить информацию об остаточном содержании общей серы, но как получить данные об остаточном содержании серы для каждого  $i$ -го псевдокомпонента, которое входит в данное уравнение?

5. В шестой главе диссертации предложена конструкция каталитического реактора для использования в реакторном блоке установки гидроочистки, обеспечивающая ввод квенчингового газа в среднюю часть реактора для дополнительного теплосъема. В чем отличие от других известных аналогичных решений? Следовало бы пояснить, на основании чего разработано данное техническое решение и как использовалась для этих целей разработанная автором изотермическая модель.

## **8. Заключение**

Диссертационная работа Жилиной Валерии Анатольевны «Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива от серосодержащих примесей» является завершенной научно-квалификационной работой на актуальную тему и соответствует требованиям пункта 9 «Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842 (в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335). В работе изложены новые научно обоснованные технологические решения для процесса гидроочистки дизельного топлива от серосодержащих примесей, позволяющие увеличить объем выпускаемой экспортной товарной продукции высокого качества.

Таким образом, автор данной диссертационной работы Жилина Валерия Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата

технических наук по специальности 2.6.13. – «Процессы и аппараты химических технологий».

Официальный оппонент, доктор техн. наук, профессор, профессор отделения химической инженерии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»,

доктор технических наук по специальности «Процессы и аппараты химических технологий»,

Адрес: 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30,

телефон: +7 (3822) 606-337,

e-mail: ivashkinaen@tpu.ru

Подпись Ивашкиной Е.Н. заверяю  
Ученый секретарь  
ФГАОУ ВО НИ ТПУ



*Ивашкина*  
*29.03.2022*

Ивашкина  
Елена  
Николаевна

Кулинич  
Екатерина  
Александровна