

ОТЗЫВ

официального оппонента Чернышевой Елены Александровны
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»

Актуальность темы диссертации

Дизельное топливо – один из важнейших продуктов российских нефтеперерабатывающих заводов. При проектировании и модернизации установок гидроочистки дизельного топлива очень важно понимание происходящих процессов, выявление зависимостей изменения свойств продуктов при изменении свойств сырья, которые могут быть определены с помощью моделей процесса. Гидроочистка сложно поддается моделированию вследствие наличия в сырье серосодержащих соединений, проявляющих различную активность в реакциях гидрогенолиза. Исследование особенностей процесса гидроочистки и разработка подходов к созданию математической модели процесса является очень актуальной и своевременной задачей.

Степень обоснованности научных положений, выводов, рекомендаций, сформулированных в диссертации

Достоверность полученных результатов основывается на данных, полученных в результате исследований на современном лабораторном оборудовании, на анализе большого объема экспериментальных материалов, а также подтверждается проведенной верификацией математической модели.

**Значимость для науки диссертационных исследований автора.
Научная новизна.**

Научная новизна представленной диссертации заключается в определении научно обоснованного комплексного подхода, включающего совокупность теоретических и практических исследований, для разработки математической модели процесса гидроочистки дизельного топлива от серосодержащих примесей и отражена в следующих положениях:

1. Разработана математическая модель процесса гидроочистки дизельного топлива от серосодержащих примесей с представлением исходного сырья в виде нескольких узких фракций, в каждой из которых совокупность сернистых соединений рассматривается как псевдокомпонент, характеризуемый содержанием общей серы.

2. Для процесса отдельной гидроочистки с предварительным фракционированием исходного сырья на две широкие фракции обоснован поиск оптимальной температурной границы деления.

3. Предложено уравнение, позволяющее аналитически определить позицию температурной границы деления исходного дизельного топлива для минимизации объема загружаемого в реакторный блок катализатора.

Практическая значимость результатов диссертационной работы.

Обоснована перспективность процесса гидроочистки дизельного топлива от серосодержащих примесей с отдельной гидрообработкой широких фракций предварительно разделенного исходного сырья, позволяющей минимизировать объем загружаемого в реакторный блок катализатора. Предложенный принцип математического моделирования с характеристикой исходного сырья по сернистым соединениям в виде псевдокомпонентов может быть использован для проектирования новых и модернизации действующих установок гидроочистки дизельного топлива. Практическая значимость диссертации подтверждается наличием патентов РФ на способ гидроочистки дизельного топлива (RU 2691965) и каталитический реактор (RU 2674950).

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Основное отличие данной диссертации заключается в новом подходе к моделированию процесса гидроочистки дизельного топлива на основе концепции псевдокомпонентов, содержащихся в узких фракциях сырья и в обосновании минимизации объема загружаемого в реакторный блок катализатора при раздельном гидрировании двух широких фракций предварительно фракционированного исходного сырья.

В работе для процесса раздельной гидроочистки с предварительным фракционированием исходного сырья на две широкие фракции обоснован поиск оптимальной температурной границы деления.

Предложено уравнение, позволяющее аналитически определить позицию температурной границы предварительного фракционирования исходного сырья, обеспечивающей минимизацию загрузки катализатора в реакторный блок установки гидроочистки.

Обоснована возможность увеличения производительности установки гидроочистки на 80-90% при раздельном гидрировании легкой и тяжелой широких фракций исходного сырья, а также показано, что при реконструкции проточного двухреакторного блока на блок с раздельным гидрированием предварительно фракционированного исходного сырья можно определить такую границу деления, при которой обеспечивается одинаковая загрузка катализатора в реакторы.

Анализ характеристик свежего и отработанного Co-Mo катализатора показал, что после двух лет эксплуатации на промышленной установке с учетом изменения соотношения активных компонентов и особенностей протекания процесса катализатор можно использовать некоторое время после регенерации без существенного снижения качества товарной продукции.

Разработаны конструкция каталитического реактора для поддержания необходимого температурного режима в аппарате и способ гидроочистки дизельного топлива, обеспечивающий снижение затрат на катализатор.

При реализации рекомендаций по модернизации установки гидроочистки дизельного топлива ожидаемый экономический эффект составляет от 0,52 до 5,28 млрд руб. в зависимости от варианта модернизации.

1. Оценка содержания диссертации

Диссертационная работа включает введение, шесть глав, выводы, а также список использованных источников из 152 наименований. Работа содержит 212 страниц машинописного 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.

Во введении представлена актуальность работы, отражены цели и задачи работы, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость, определены положения, выносимые на защиту, обоснованы степень достоверности и апробация результатов исследований.

В первой главе проведен анализ литературных источников и публикационных материалов, рассмотрены технологии гидроочистки дизельных топлив, описан химизм и механизм основных реакций гидрогенолиза, представлен критический анализ работы реакторных блоков и математических моделей гидроочистки дизельного топлива.

Во второй главе диссертации описаны объекты и методы исследования. В качестве объекта исследования используется дизельная фракция, выкипающая в интервале температур от 180-320 °С, представлены методики подготовки катализатора и экспериментальных исследований. Основные методы и приборы, используемые в диссертации, представляют собой современное аналитическое оборудование, а именно: азотная порометрия (Quadrasorb-EVO Quantachrome), ИК спектроскопия (ИК-Фурье спектрометр BOMEM MB-102), порошковая рентгеновская дифракция (Bruker D8 и многоканальный детектор LynxEye), сканирующая электронная микроскопия (электронный микроскоп JSM-6460 LV), определение общей

серы (СПЕКТРОСКАН SUL), термогравиметрический анализ (Thermoskan-2), элементный анализ (атомно-эмиссионный спектрометр Optima 4300 DV).

В третьей главе приведены результаты исследований кинетики гидроочистки прямогонной дизельной фракции 180-320 °С на лабораторной установке на образцах свежего и регенерированного Со-Мо катализатора в диапазоне температур 250-350°С при объемной скорости подачи сырья ω 2 и 6 ч⁻¹ и времени контакта τ , соответственно, 30 и 10 мин. Выполнено тестирование уравнения кинетики реакций гидродесульфуризации. Подтвержден первый порядок реакции гидродесульфуризации. Показано, что зависимость эффективной константы скорости реакции $K_{эф}$, значения которой лежат в пределах 1-23 ч⁻¹, от температуры процесса в области 320-330 °С характерна для кинетической области гетерогенного катализа, осложненной при более высокой температуре внешнедиффузионным сопротивлением, поскольку $K_{эф}$ для объемной скорости 6 ч⁻¹ примерно втрое выше, чем для 2 ч⁻¹. Показано, что для различных фракций дизельного топлива и отдельных классов сернистых соединений значения $K_{эф}$ также находятся в пределах 1-20 ч⁻¹, что позволяет в дальнейших расчетах различных реакторных блоков установок гидроочистки по математической модели использовать указанный диапазон значений констант скоростей для характеристики процесса.

В четвертой главе детально обосновывается представление исходного сырья процесса гидроочистки дизельного топлива в виде N-числа узких фракций, в каждой из которых совокупность серосодержащих примесей рассматривается как псевдокомпонент, характеризующийся содержанием общей серы и константой скорости реакции гидродесульфуризации. В главе обоснованы основные допущения, принятые при формировании модели, например, отмечается, что реакция гидродесульфуризации представляет собой изотермическую реакцию первого порядка, протекающую в реакторе с гидродинамикой идеального вытеснения при постоянстве прочих параметров. Это позволяет достаточно корректно сопоставлять между собой

результаты расчетов различных технологических схем установок гидроочистки при варьировании числа узких фракций и распределения серы между ними. Модель, представленная системой уравнений, позволяет рассчитать время контакта реакционной смеси с катализатором для достижения концентрации серы в гидрогенизате меньше допустимой концентрации серы и, соответственно, объем загружаемого в реактор катализатора. При разделении сырья на 8 и 4 узких фракций расчет процесса становится менее чувствительным и для всех вариантов границей деления является температурная граница между шестой и седьмой узкими фракциями и третьей и четвертой узкими фракциями, соответственно. Необходимо также отметить, что при сопоставлении результатов оптимизации с делением сырья на 4, 8 и 16 узких фракций расхождения между результатами расчета в значительной мере определяются функцией распределения общей серы по узким фракциям. Проведенный анализ 200 рассчитанных вариантов гидроочистки с отдельным гидрированием исходного сырья, предварительно фракционированного на легкую и тяжелую широкие фракции показал, что суммарная загрузка катализатора в оба реактора всегда в 1,5-2 раза меньше, чем для типовых схем гидроочистки, эквивалентных единичному реактору.

В пятой главе проанализированы результаты исследований физико-химических свойств образцов свежего и отработанного Co-Mo катализатора. В работе проведен анализ изменения текстуры катализатора, свидетельствующий о существенных изменениях состава и структуры катализатора и позволивший сделать выводы о том, что при диффузионном характере протекания процесса гидроочистки в реакцию вовлекаются всё более глубоко расположенные поры, поэтому в работе сделано предположение, что количество активных центров на доступной поверхности отработанного катализатора вполне достаточно. Допущение, основанное на наличии близких значений энергии активации реакции гидродесульфуризации для свежего и регенерированного Co-Mo

катализатора, позволяют считать возможной дальнейшую эксплуатацию указанного катализатора в процессе гидроочистки дизельного топлива. Результаты проведенных исследований показали, что содержание активных компонентов отработанного катализатора Мо и Со снижается по сравнению со свежим на 4,9 % и 1,48 %, соответственно, а их соотношение повышается с 4,44 до 5,59, т.е. увеличивается доля компонента, отвечающего за гидрогенолиз, и, следовательно, повышается селективность таких реакций по сравнению с реакциями прямого гидрирования. Анализ характеристик свежего и отработанного Со-Мо катализатора показал, что после двух лет эксплуатации на промышленной установке с учетом изменения соотношения активных компонентов и особенностей протекания процесса катализатор можно использовать некоторое время после регенерации без существенного снижения качества товарной продукции.

В шестой главе предложена конструкция каталитического реактора для использования в реакторном блоке установки гидроочистки, обеспечивающая ввод квенчингового газа в среднюю часть реактора для дополнительного теплосъема. Рассчитан экономический эффект для трех вариантов модернизации установки гидроочистки дизельного топлива Л-24-7 при замене последовательного соединения реакторов на реакторный блок с отдельной гидрообработкой предварительно фракционированного исходного сырья с обеспечением глубины обессеривания на уровне 10 ppm и возможностью увеличения производительности установки.

В заключении автор формулирует основные выводы и результаты проделанной работы.

Содержание и структура диссертационной работы Жилиной Валерии Анатольевны соответствует структуре поставленных задач и раскрывает их решение.

По материалам диссертации опубликованы 30 работ, в том числе 1 статья в журнале, индексируемом в международной базе Scopus, 6 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в других журналах,

17 публикаций в материалах российских и международных конференций, 2 патента РФ на изобретение и 2 свидетельства РФ о регистрации программы для ЭВМ.

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

Вместе с тем, по представленной диссертации имеются некоторые замечания.

Замечания по работе

В предложенной математической модели процесса гидроочистки не учитывается превращение ароматических соединений, содержание которых также регламентируется стандартами.

Также в математической модели не использованы результаты, полученные в ходе исследования физико-химических свойств катализатора.

При этом верификация математической модели и дальнейшие расчеты по ней проводятся с использованием модельного сырья, отражающих только общие закономерности в распределении сернистых соединений в реальном сырье. Без практического приложения полученные выводы выглядят недостаточно убедительно.

Описанные в работе варианты модернизации действующих установок гидроочистки, в том числе в части увеличения их производительности, требуют большей технической и технологической проработки и экономической оценки.

В работе имеются опечатки, встречаются небрежно сформулированные положения.

Следует отметить, что перечисленные замечания не снижают научную и практическую ценность работы. Представленная диссертация выполнена на хорошем уровне, содержит результаты исследований, подтверждающие достижение поставленной цели.

Заключение

Диссертация Жилиной Валерии Анатольевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой содержится решение научной задачи оптимизации процесса гидроочистки дизельного топлива, имеющей значение для развития нефтеперерабатывающей отрасли.

Диссертационная работа Жилиной Валерии Анатольевны в полной мере удовлетворяет требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. №842, которым должны соответствовать кандидатские диссертации.

Автор диссертационной работы Жилина Валерия Анатольевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.13. – «Процессы и аппараты химических технологий».

Профессор кафедры технологии переработки нефти РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, к.х.н.

Е.А. Чернышева

Подпись к.х.н. Чернышевой Е.А. заверяю:



Сведения об официальном оппоненте:

Чернышева Елена Александровна, кандидат химических наук по специальности 2.6.12 (05.17.07) «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», доцент, профессор кафедры технологии переработки нефти федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина»

E-mail: elenchernysheva@mail.ru, Chernysheva.e@gubkin.ru

Тел.: 8(499)507-86-01, внутр.44-05, моб.: 8-916-548-31-66.

Почтовый адрес: 119991, г. Москва, проспект Ленинский, дом 65, корпус 1

26.04.2022