

«УТВЕРЖДАЮ»

Первый проректор - проректор по научной работе
Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения
высшего образования
«Самарский государственный технический университет»

М.В. Ненашев

04 2022 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»
(ФГБОУ ВО «СамГТУ»)**

на диссертационную работу Жилиной Валерии Анатольевны
«Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива
от серусодержащих примесей»

на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.13 - «Процессы и аппараты химических технологий»
в диссертационный совет 24.2.428.02 при

Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении
высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический
университет»

Актуальность исследования

Повышение глубины и энергоэффективности переработки нефти и нефтяных дистиллятов является приоритетной задачей для НПЗ РФ. Начиная с 2011 года, развернута широкомасштабная программа по модернизации НПЗ, включающая как строительство новых установок, так комплексное техническое перевооружение существующих мощностей. Одним из наиболее крупнотоннажных и востребованных процессов на НПЗ является процесс гидроочистки дизельных топлив. Учитывая существующие требования к качеству дизельных топлив, увеличение объемов переработки вторичных дистиллятов и ограничения в поставках катализаторов, крайне актуальным становится оптимизация работы установок именно этого процесса.

Управление технологическими параметрами процесса гидроочистки может и должно базироваться на кинетических данных о превращении компонентов дизельных фракций. Создание моделей, включающих детальное покомпонентное описание кинетики превращения дизельных фракций возможно, но имеет существенные ограничения, связанные как со сложностью анализа дизельных фракций (например, двумерной хроматографией, атомно-эмиссионным анализом и т.д.), так и с необходимостью разработки мощных вычислительных комплексов для обработки данных и динамическим характером изменения качества сырья, поставляемого во многих случаях с АВТ без промежуточного резервуарного парка.

Все перечисленные сложности покомпонентных кинетических моделей делают их малопригодными для описания реальных технологических процессов гидроочистки, это делает актуальным разработку формальных кинетических моделей, использующих псевдокомпонентное описание сырья процесса. Разработке данного вопроса применительно к процессу гидроочистки дизельных фракций и посвящена диссертация Жилиной В.А., что делает актуальность темы несомненной.

Общая характеристика работы

Диссертация Жилиной Валерии Анатольевны выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы, приложений, общий объем диссертации – 212 страниц, библиографический список литературы включает 152 наименования. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями, предъявляемыми к оформлению диссертационных работ.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, изложены научная новизна и практическая значимость результатов, указана их апробация. Сформулированы цель и задачи исследований.

В первой главе представлен обзор литературы по тематике исследования. Обзор литературы состоит из пяти основных разделов, в которых представлены сведения о химизме, механизме, параметрах, катализаторах, технологических схемах и математическом моделировании процесса.

Во второй главе описаны методики, использованные для анализа сырья и катализаторов процесса, его регенерации и испытании в процессе гидроочистки.

Третья глава посвящена обсуждению результатов гидроочистки дизельной фракции на свежем и регенерированном катализаторе, применимости кинетических моделей и определению эффективных констант скорости реакций и энергий активации процесса гидроочистки.

В четвертой главе выполнено сравнение различных подходов при математическом моделировании процесса гидроочистки, обосновано понятие «псевдокомпонента», значения эффективных констант скорости реакций, числа псевдокомпонентов, используемых для описания гидроочистки реального сырья, выполнена верификация предлагаемой модели, рассмотрено моделирование блоков установки гидроочистки дизельного топлива при ее модернизации, обоснован выбор положения границы деления сырья гидроочистки, предложен алгоритм экспериментально-аналитической оптимизации двухреакторного блока гидроочистки дизельного топлива, выполнено моделирование отдельной гидроочистки предварительно фракционированного сырья с последующим компаундированием полученных гидрогенизатов,

проведена оценка увеличения производительности установки гидроочистки при использовании предложенного алгоритма.

В пятой главе представлен анализ физико-химических характеристик и каталитических свойств свежего и отработанного (регенерированного) Со-Мо катализатора.

В шестой главе описаны конструкции реакторов установок гидроочистки, рассмотрены технологические особенности схем гидроочистки дизельных фракций, их недостатки, представлены расчеты вариантов процесса гидроочистки для различных схем и вариантов разделения исходного сырья, проведена оценка экономической эффективности внедрения предлагаемого алгоритма управления качеством сырья.

Четко поставлены задачи исследования и структурно-содержательно оформлены выводы по проделанной работе. Показана высокая результативность проведенного исследования и его значимость для практического применения. Содержание диссертации полностью соответствует содержанию автореферата и опубликованных работ. Тема диссертации соответствует научной специальности 2.6.13 - «Процессы и аппараты химических технологий».

Основные научные результаты и оценка их новизны

В диссертации, на основе проведенных исследований, получены следующие результаты, обладающие научной новизной и практической значимостью.

Научная новизна:

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

2. Для процесса раздельной 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 полученных результатов:

Обоснована перспективность процесса гидроочистки дизельного топлива от серосодержащих примесей с раздельной 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. Разработки защищены патентами РФ № 2691965 и 2674950.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов, рекомендаций и заключений

Обоснованность научных положений и достоверность результатов диссертации, выводов и заключения складываются из следующих составляющих: наличия детально проработанного литературного обзора, включающего как отечественные, так и иностранные публикации, четко и осознанно поставленной цели научной работы, использования современных экспериментальных методик, корректной обработки результатов экспериментов и соответствующей современному уровню знаний об объектах интерпретации полученных закономерностей.

Литературный обзор представлен 152 источниками, включающими 92 публикации в период 2012-2022 года и 60 опубликованных ранее, в т.ч. 36 патентов. Объем и структура литературного обзора дают представление о современном состоянии исследований в области математического моделирования процессов гидроочистки дизельных фракций. Анализ патентной информации позволяет выявить практико-ориентированную направленность проводимых исследований. На основе литературного обзора четко и корректно сформулирована цель и обозначены задачи диссертационного исследования.

Решение поставленных задач автор работы осуществляет с использованием современных методов физико-химического анализа. Это использование фракционирования, рентгенофлуоресцентного анализа (СПЕКТРОСКАН SUL), азотной порометрии (Quadrasorb-EVO Quantachrome), ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье (BOMEM MB-102), рентгенофазового анализа (Bruker D8 Advance), ДТА-ТГА (Thermoskan-2), АЭС-ИСП (Optima 4300 DV).

Использование этого арсенала широко известных и технически отработанных количественных методов физико-химического анализа для определения свойств реагентов, продуктов реакции и исследуемых каталитических систем позволяет говорить о надежности полученных результатов.

Таким образом, результаты диссертационной работы Жилиной В.А. надежны, достоверны и выводы на их основе обоснованы.

Достоверность исследования также подтверждается опубликованными работами в центральной печати, выступлениями на международных и российских конференциях.

Значимость результатов, полученных в диссертации, для развития знаний в области процессов и аппаратов химической технологии

1. Полученные в рамках работы результаты имеют важное значение для математического описания процессов гидрооблагораживания дизельных фракций в условиях промышленных установок гидроочистки.

2. Разработаны научные основы моделирования и оптимизации процессов гидрооблагораживания дизельных фракций в условиях промышленных установок гидроочистки, которые позволяют при эксплуатации сокращать затраты на энергоресурсы, катализаторы процесса, при проектировании и строительстве – капитальные затраты за счет уменьшения объема и, как следствие, снижения металлоемкости реакторов гидроочистки.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Результаты полученных исследований могут использоваться в ведущих научных организациях, таких как ИОХ РАН, ИНХС РАН, ИХН СО РАН, а так же при разработке базовых проектов и проектов по реконструкции установок гидрокаталитических процессов переработки дизельных фракций на территории РФ.

Перспективной представляется тематика, связанная с разработкой многопараметрической модели оптимизации по нескольким показателям качества, в особенности по цетановому числу и температуре застывания (в т.ч. для родственных процессов, например, гидроизодепарафинизации).

Результаты диссертационной работы рекомендуется использовать на промышленных предприятиях, в проектных организациях, а также в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по специальностям 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов» в высших учебных заведениях РФ.

По работе имеются следующие замечания и вопросы:

1. По тексту диссертации используются неудачные выражения и устаревшие термины, существуют фактические ошибки:

- на стр. 3, 4, 6, 7 и далее автор использует термин «гидрирование» применительно к реакциям гидрогенолиза, что является неверным;
- на стр. 11 продуктом гидрогенолиза бициклического сульфида должен был стать этилциклопентан, а не диметилциклопентан;
- на стр. 17 «Одним из направлений модификации катализаторов является синтез оригинальных, некоммерческих, носителей с более пористой структурой...». Что автор подразумевает под «более пористой структурой»?
- на стр. 27, 74 «реакционная активность», применительно к соединениям обычно используют термин «реакционная способность»;
- на стр. 41 в характеристике катализатора приводится содержание Мо в виде MoO_2 , что является нетипичным. Обычно содержание активного компонента приводится в расчете на Мо или MoO_3 ;
- на стр. 74 «Рассмотренные кинетические модели процесса гидроочистки [71, 72, 92] с количественным представлением сернистых соединений с помощью значения общей серы...», на стр. 105 «По мере увеличения общей серы в легкой и тяжелой широких фракциях...». Автор, по-видимому, имел в виду концентрацию или содержание серы;

- на стр. 82 «Таким образом, исходное сырье –прямогонная дизельная фракция с содержанием общей серы 3-0,6% об. в зависимости от природы нефти». Как удалось определить объемное содержание серы?

- на стр. 134 «В гораздо большей степени полученные данные можно трактовать как необратимые разрушения катализатора, неподдающиеся идентификации доступными средствами анализа». Что автор подразумевает под «разрушением катализатора»?

- на стр. 143, 162 «реактор с неподвижным слоем катализатора». Имелся в виду реактор со стационарным слоем катализатора?

2. На стр. 42 указано общее время жидкофазного сульфидирования, равное 6,5 часам. Такое время сульфидирования нетипично для жидкофазного сульфидирования, которое обычно составляет 36-48 часов. Как автором подтверждалась полнота сульфидирования катализаторов, наблюдался ли рост активности катализаторов в начальный период процесса гидроочистки после подачи сырья?

3. На стр. 42 указана конечная температура регенерации катализатора 520-530°C. Чем обусловлена такая температура? При температурах выше 500°C начинается процесс образования неактивных в катализе алюмокобальтовых шпинелей, что подтверждается автором в результате микроскопических исследований для регенерированного образца (стр. 131).

4. На стр. 57 автор указывает «Наблюдаемое повышение степени гидрообессеривания с увеличением температуры на входе в реактор в диапазоне 250-300 °C при прочих равных условиях предполагает кинетическую область реакционного взаимодействия». Увеличение степени ГДС при увеличении температуры ничего не предполагает, т.к. может существовать вплоть до внешнедиффузионной области протекания процесса. Данное наблюдение не является доказательством протекания процесса в кинетической области.

5. На стр. 68, 83 автор предлагает использовать модели реакции псевдо-1,0-порядка для описания превращений сераорганических соединений узких фракций дизельного топлива. Данное допущение требует библиографического или экспериментального подтверждения.

6. На стр. 140 «Интересно отметить, что в условиях проведения гидроочистки кокс может находиться в жидкоподобном состоянии и диффундировать к местам с наибольшей отрицательной кривизной, т.е. к порам наименьшего размера». Это явление называется капиллярной конденсацией и протекает в порах с наименьшим размером, типично для наиболее тяжелых компонентов сырья, которые как раз включают наибольшую концентрацию коксогенов. Поэтому «кокс в жидкоподобном состоянии» коксом не является в принципе, а является его предшественниками.

7. На стр. 140 «При этом можно также предположить отсутствие блокировки коксом входов в мезо- и микропоры гранул [136], поскольку закупориванию прежде всего подвержены поры наименьшего размера, а согласно распределениям мезопор по размерам, такие поры остаются доступными». В процессе отложения кокса происходит изменение размеров всех пор, поэтому

наблюдаемое распределение мезопор является не следствием отсутствия их блокировки, а следствием перехода части макропор при отложении кокса в мезопоры.

8. На стр. 164 указана цена реактора гидроочистки объемом 70 м^3 равная 30000\$. Вряд ли по этой цене возможна покупка промышленного реактора. Как следствие требует корректировки дальнейший расчет экономического эффекта от внедрения.

Соответствие диссертационной работы и автореферата критериям присуждения ученых степеней

Диссертационная работа Жилиной Валерии Анатольевны на тему «Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей» соответствует паспорту научной специальности 2.6.13 - «Процессы и аппараты химических технологий», технические науки: - методы изучения химических процессов и аппаратов, совмещенных процессов. Приемы, способы и методология изучения нестационарных режимов протекания процессов в химической аппаратуре.

-принципы и методы синтеза ресурсосберегающих химико-технологических систем с оптимальными удельными расходами сырья, топливно-энергетических ресурсов и конструкционных материалов.

Автореферат отражает основное содержание диссертационной работы и оформлен в соответствии с установленными требованиями. По материалам диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых журналах, 2 патента на изобретения РФ, 2 свидетельства РФ о регистрации программы для ЭВМ. Автореферат полно передает изложенные в диссертационной работе результаты.

Общая оценка диссертации

Диссертация Жилиной Валерии Анатольевны на тему «Математическое моделирование процесса гидроочистки дизельного топлива от серусодержащих примесей», является законченной научно-квалификационной работой на актуальную тему, соответствует Положению о присуждении ученых степеней, утвержденному постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24.09.2013 г. с изменениями, внесенными постановлением Правительства Российской Федерации № 335 от 21.04.2016 г., в том числе пунктам 9-11, 13, 14. В работе представлены результаты исследования, совокупность которых можно расценивать как новые научные сведения, научно обоснованные технические и технологические решения по математическому моделированию процесса гидроочистки дизельных фракций, имеющие существенное значение для развития страны.

Диссертация по своей актуальности, научной и практической значимости соответствует критериям, предъявляемым Положением о присуждении ученых степеней к кандидатским диссертациям, а ее автор - Жилина Валерия Анатольевна - заслуживает присуждения ей ученой степени кандидата тех-

нических наук по специальности 2.6.13 - «Процессы и аппараты химических технологий».

Диссертация, автореферат и отзыв обсуждены и одобрены на заседании кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» 29 марта 2022 г., протокол № 5.

Отзыв составили:

Заведующий кафедрой

«Химическая технология
переработки нефти и газа»,

д.т.н., доцент



Владимир Александрович Тыщенко

(специальность 2.6.12 – Химическая технология топлив и высокоэнергетических веществ)

Доцент кафедры

«Химическая технология
переработки нефти и газа»,

к.х.н., доцент



Николай Михайлович Максимов

(специальность 1.4.12 – Нефтехимия)

«29» марта 2022 г.

Адрес: ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
кафедра «Химическая технология переработки нефти и газа»,
443100, г. Самара, ул. Первомайская, 18, к. 105.

Телефон/факс: 8 (846) 242-35-80

E-mail: vladimir.al.tyshchenko@gmail.com

Сайт: <https://samgtu.ru>

Подписи заведующего кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа», доцента Тыщенко Владимира Александровича и доцента кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа», доцента Максимова Николая Михайловича.

Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»



Малиновская Ю.А.