

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Пчелинцевой Инны Вагизовны
«Закономерности каталитического превращения углеводородов в процессе риформинга
бензинов при снижении давления», представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива
и высокоэнергетических веществ

Актуальность

Процесс каталитического риформинга является одним из базовых в современной нефтеперерабатывающей промышленности и предназначен, прежде всего, для производства высокооктанового компонента моторных топлив. Поэтому, учитывая востребованность продукции и объёмы перерабатываемого сырья, оптимизация процесса является крайне актуальной задачей. Одним из параметров оптимизации является давление, оказывающее значительное влияние на выход и качество продукта. Однако, снижение давления, с одной стороны, положительно влияет на увеличение выхода и октанового числа риформата, водорода и ароматических углеводородов по причине смещения равновесия реакции дегидрирования и дегидроциклизации, с другой стороны, приводит к более быстрой дезактивации (закоксовыванию) катализатора, что ведёт к сокращению рабочего цикла. Именно, определению оптимальных значений параметров процесса на основе методов математического моделирования и посвящена рассматриваемая диссертация.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, 2 приложений и списка литературы. Общий объем работы – 129 страниц, включая 30 таблиц и 38 рисунков. Список литературы содержит 126 наименований отечественных и зарубежных источников.

Целью диссертационной работы является определение технологических параметров процесса каталитического риформинга, при которых достигается максимальный выход продукта заданного качества в условиях снижения рабочего давления, с учётом изменения состава углеводородного сырья и процесса образования кокса на основе методов математического моделирования.

Анализ содержания работы

Во *введении* обоснована актуальность работы, сформулирована цель и поставлены задачи для её достижения. Представлены научные положения, выносимые на защиту,

описаны научная новизна и практическая значимость результатов диссертационного исследования.

В первой главе на основе анализа литературных источников представлено современное состояние и перспективы развития процесса каталитического риформинга бензинов. Проанализированы достоинства и недостатки современных катализаторов, конструкций и технологий ведения процесса.

Во второй главе определяется объект исследования – промышленная установка каталитического риформинга полурегенеративного типа с загруженным катализатором. Приведены характеристики составов исходного сырья, получаемого продукта и применяемых катализаторов. Показано, как получены и обработаны экспериментальные данные для расчетов.

В третьей главе приведены результаты исследований термодинамических и кинетических закономерностей протекания процесса каталитического риформинга бензиновых фракций, предложена формализованная схема превращения углеводородов в процесс и математическая модель процесса со стационарным слоем катализатора.

Четвертая глава посвящена исследованию закономерностей влияния рабочего давления на протекание процесса каталитического риформинга бензинов в условиях непостоянства состава сырья и процесса дезактивации.

В пятой главе рассмотрено применение отечественного катализатора риформинга, разработанного для ведения процесса в условиях среднего и низкого давления. С использованием математической модели рассчитаны показатели работы катализатора с учетом влияния сырья, процесса дезактивации, выполнено сравнение с зарубежным аналогом.

В заключении сформулированы выводы и перечислены результаты диссертационного исследования.

Научная значимость и практическая ценность

Научная значимость работы заключается в теоретическом обосновании принципиальной возможности увеличения выхода продукта заданного качества за счет изменения технологических условий на стадии каталитического превращения. Практическая ценность работы заключается в определении оптимальной области технологических параметров (температура, давление) процесса каталитического превращения углеводородов в процессе риформинга и в рекомендациях по подбору оптимального давления для его проведения.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы состоит в установлении интервала технологических параметров, в пределах которых возрастает скорость целевых реакций при снижении давления и в условиях дезактивации катализатора.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и заключений

Достоверность научных положений и результатов математического моделирования основана на использовании фундаментальных законов химии и математики.

Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности

Тема и содержание выполненной диссертационной работы и автореферата соответствует пунктам п.2 и п.3 паспорта специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ:

п.2 «Технологии и схемы процессов переработки нефтяного сырья на компоненты. Конструктивное оформление технологий и основные показатели аппаратуры установок для переработки сырья. Технологии подготовки нефти к переработке. Энергосберегающие технологии. Технологии приготовления товарных нефтепродуктов»

п.3 «Катализаторы и каталитические процессы переработки углеводородного сырья».

Публикации и апробация результатов работы

По теме диссертационной работы автором опубликовано 6 научных статей, индексируемых в базах Scopusи WebofScience, 3 научные статьи в изданиях из списка ВАК. Результаты исследований обсуждались на международных и российских научных конференциях и симпозиумах.

Замечания по диссертации

1. В литературном обзоре достаточно много места (~30%) занимает рассмотрение вопроса достижений в области разработки отечественных и зарубежных катализаторов риформинга, хотя они и не являются непосредственно объектом изучения в данной диссертации. Однако, не приводится обзор работ, направленных на оптимизацию процесса за счёт снижения давления. Цитируется только одна работа авторов – сотрудников Ангарского НХК ([78, с. 41], - название журнала дано неверно). С чем связано отсутствие данных в литературе?

2. На стр. 65 утверждается, что при « $\Delta G < 0$ равновесие смещается вправо» т.е. константа равновесия должна быть большая. Ниже, в табл. 15, например, для

гидрокрекинга н-П, приведено значение $\Delta G = -50$ кДж/моль, а константа равновесия равна $2,92 \times 10^{-4}$. Пояснить противоречие.

3. Положение, выносимое на защиту (№3, с.9) сформулировано не корректно - снижение давления приводит не к «снижению интенсивности коксообразования», а наоборот, к увеличению.

4. В цели работы сформулировано (с.7), что моделирование будет проведено «...с учётом изменения *состава* углеводородного сырья и процесса *коксообразования*....». Однако, в диссертации отсутствует информация о том, как же рассчитывалась дезактивация (a) и её зависимость от температуры, давления и состава сырья?

5. Каким образом «предложенная математическая модель каталитического крекинга» (уравнения (7) с. 68) учитывает: (i) динамику накопления кокса и (ii) обратимость реакции? Например, уравнение для изменения температуры, *обратимость* и *дезактивацию* не учитывает.

Не приведен вид кинетических функций протекающих реакций (!?).

6. Формула (10, с.73), по которой сравнивалась активность различных катализаторов:

$$\frac{k_1}{k_2} = \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right), \quad \text{записана, на мой взгляд, неверно} - \text{отсутствуют}$$

предэкспоненциальные множители (k_{0i}) и знак у энергий активаций противоположный. Пояснить.

7. Оценка адекватности математической модели процесса риформинга (Табл. 17, с.70) экспериментальным данным приведена *только для одних условий*: давление, температурный режим, состав сырья на входе, активность катализатора (условия, к сожалению, не указаны). На чём основывается уверенность, что модель будет адекватно описывать закономерности протекания реакции при *изменении* условий:

- состава перерабатываемого сырья;
- температурного режима;
- снижении давления (рис.18, 19, 23),

а также будет пригодно для прогнозирования динамики накопления кокса (рис. 20)?

Заключение

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа Пчелинцевой И.В. «Закономерности каталитического превращения углеводородов в процессе риформинга бензинов при снижении давления» отвечает требованиям п.п. 8-9 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Приказ № 66/од от 28

августа 2019 г.) и является законченной научно-квалификационной работой, выполненной на актуальную тему и содержащей значимые научные и практические результаты, а её автор Пчелинцева Инна Вагизовна заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Ведущий научный сотрудник
лаборатории катализаторов и носителей
для высокотемпературных процессов
ФГБУН Институт катализа
им. Г. К. Борескова СО РАН, д.х.н.
специальность 02.00.15 – Кинетика и катализ



Решетников
Сергей Иванович

Подпись

Дата

8.11.2019

Подпись Решетникова С.И. заверяю:
Учёный секретарь Института катализа,
д.х.н., профессор РАН



Козлов Д.В.

Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук

Юридический адрес: 630090, г. Новосибирск, пр. Академика
Лаврентьева, 5

Телефон: 8-(383)-330-82-69

Эл.адрес: reshet@catalysis.ru

Должность: ведущий научный сотрудник лаборатории
катализаторов и носителей для высокотемпературных
процессов

Ф.И.О.: Решетников Сергей Иванович