

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу **Кокшарова Антона Георгиевича** «Повышение эффективности технологии риформинга бензинов путем снижения интенсивности процесса коксообразования с использованием математической модели», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

1. Актуальность темы диссертации

Каталитический риформинг прямогонных бензинов является важнейшим крупнотоннажным процессом отечественной нефтепереработки, направленным на производство высокооктановых компонентов автомобильных бензинов, ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и др.) и водородсодержащего газа. Его роль в нефтеперерабатывающей промышленности продолжает оставаться на высоком уровне в связи с ростом потребности в моторных топливах. Однако, ужесточение экологических требований к автомобильным бензинам определяет необходимость постоянного совершенствования процессов их производства. Одним из возможных направлений совершенствования нефтеперерабатывающих технологий является внедрение новых высокоэффективных катализаторов риформинга, использование которых обеспечивает производство базовых компонентов моторных топлив, отвечающих современным европейским стандартам. Применение дорогостоящих каталитических систем в технологических установках нефтеперерабатывающих заводов обуславливает необходимость решения задач их эффективной эксплуатации. Важнейшей составляющей эффективного использования катализаторов является процесс их регенерации, позволяющий восстанавливать активность катализаторов, дезактивированных при переработке углеводородного сырья. При этом эффективность процедуры регенерации катализатора, включающей стадии удаления кокса и формирования активной поверхности, существенно влияет как на показатели его работы в конкретном сырьевом цикле, так и на общий срок службы катализатора. Поэтому актуальными задачами являются определение оптимальных технологических параметров регенерации катализатора и установление критериев, позволяющих осуществлять численную оценку эффективности стадии формирования активной поверхности катализатора. Успешно решить эти задачи возможно с применением метода математического моделирования. В связи с этим, диссертационная работа Кокшарова А.Г., посвященная повышению эффективности технологии риформинга со стационарным и движущимся слоем катализатора за счет снижения коксообразования на поверхности гетерогенных катализаторов путем непрерывной подачи воды и

хлороводорода в реакторы и оптимизации конструкции и режима работы вспомогательного оборудования процесса регенерации на основе установленных физико-химических закономерностей превращения кокса, является актуальной и имеет важное практическое значение.

2. Новизна и достоверность основных выводов и результатов, полученных и сформулированных в диссертационной работе

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

– Установлено, что образующийся кокс, дезактивирующий Pt-Re и Pt-Sn катализаторы риформинга бензинов, имеет аморфную природу и участвует в реакциях окисления и гидрирования при добавлении H_2O и H_2 в реакционную зону. Регулирование скоростей реакций окисления и гидрирования позволяет замедлить дезактивацию катализаторов, увеличить длительность сырьевого цикла, снизить кратность циркуляции катализатора в условиях сбалансированности кислотной и металлической активности. Концентрация хлорорганических соединений и расход воды, обеспечивающие сохранение сбалансированной кислотной и металлической активности катализатора по мере накопления кокса, изменяются в интервале 1,0-1,8 ppm и 0,30-0,55 л/ч соответственно.

– Установлено, что размер зоны оксихлорирования в регенераторе, обеспечивающий полное восстановление дисперсности активной поверхности катализатора, напрямую зависит от количества накопленного кокса. При полном восстановлении активной поверхности в процессе оксихлорирования селективность регенерированного катализатора позволяет достичь выхода высокооктанового риформата 89,0-90,0 % масс. При неполном восстановлении активной поверхности катализатора выход целевого продукта не превышает 88,0 % масс.

– Установлено, что скорость подачи воздуха в реакционную зону при выжиге определяется концентрацией и углеродным числом кокса (отношение углерод/водород). При концентрации кокса на катализаторе 2,22 и 4,13 % масс. и отношении углерод/водород 1,47 и 1,55 соответственно, расход кислорода, поступающего в зону выжига, изменяется с 58,23 до 108,4 кг/ч.

Достоверность экспериментальных результатов определяется тем, что они получены с использованием современных физико-химических методов анализа, в том числе с привлечением оборудования заводских лабораторий предприятий ООО «КИНЕФ» и АО «Газпромнефть – Омский НПЗ», и численных методов исследования сложных сопряженных химико-технологических процессов – метод конечных разностей для решения систем дифференциальных уравнений в частных производных, метод многокритериальной Парето

то-оптимизации. Исследования выполнены с использованием стратегии системного анализа для изучения сложного многостадийного химико-технологического процесса каталитического риформинга, включающего стадии каталитического превращения углеводородов, окислительной регенерации и оксихлорирования катализатора с определением связей между ними.

Необходимо отметить, что выполненная соискателем работа имеет достаточно высокий научный уровень и обладает хорошим потенциалом практического использования.

Основные результаты исследований обсуждались на 4 международных конференциях. Результаты были опубликованы в 7 статьях в научных журналах, 2 из которых опубликованы в изданиях, включенных в базы данных Scopus и Web of Science, получены 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

3. Ценность диссертационной работы для науки и практики

Научная ценность работы заключается в установлении факторов, влияющих на скорость дезактивации катализаторов риформинга в течение рабочего цикла, и физико-химических закономерностей окисления кокса водой и формирования активных центров на поверхности катализатора в процессе хлорирования на основе результатов опытно-промышленных испытаний установки риформинга. Разработано математическое описание процессов горения кокса и оксихлорирования Pt-Re и Pt-Sn катализаторов риформинга.

Значимость результатов диссертации для практики состоит в разработке и внедрении на производстве методики сохранения оптимального водно-хлорного баланса в процессе каталитического риформинга, что обеспечило возможность обработки экспериментальных данных с действующих установок каталитического риформинга и выдачи практически значимых рекомендаций по оптимизации параметров технологического режима. Предложены технические решения по модернизации реакторного блока установки риформинга с движущимся слоем катализатора в части реконструкции технологического контура для осуществления окислительной регенерации и оксихлорирования.

Исследования, выполненные автором диссертационной работы, позволяют обогатить теоретическим и эмпирическим материалом учебные курсы по компьютерному моделированию систем в химической технологии и ряд спецкурсов для студентов ВУЗов. На основе данных моделей разработан тренажер для операторов технологических установок риформинга ООО «КИНЕФ» и АО «Газпромнефть – ОНПЗ» (свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ №№ 2016610114, 2015662756).

4. Оценка содержания диссертации в целом и замечания к оформлению диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка цитируемой литературы, включающего 111 источников, и приложений. Работа изложена на 163 страницах машинописного текста, включает 31 рисунок и 30 таблиц.

Во введении дано обоснование актуальности, научной новизны и практической значимости диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе диссертации представлен литературный обзор, который содержит информацию о современном состоянии и основных направлениях развития процесса каталитического риформинга. Автором рассматриваются основные достижения в области производства катализаторов риформинга и современные способы их получения, в том числе промышленно реализуемые различными компаниями. Отмечаются достоинства и недостатки различных процессов каталитического риформинга. Обоснована актуальность использования метода математического моделирования и разработка на его основе компьютерных моделей действующих процессов риформинга. Особое внимание уделяется возможности продления ресурса использования катализаторов риформинга за счёт снижения интенсивности протекания процесса коксообразования.

Вторая глава содержит характеристику объектов исследования и исходных материалов, описание методологии и методов исследования. Здесь же приведены физико-химические методы исследования, позволяющие определить состав и изучить свойства исходных нефтяных фракций и образующихся продуктов их превращения. Описаны математические модели, в том числе модель риформинга углеводородов на Pt-содержащих катализаторах, основанная на схеме реакций между псевдокомпонентами.

В третьей главе представлены результаты расчетов по определению оптимального количества воды и хлорорганического соединения, подаваемых в реакторный блок для обеспечения оптимальной активности катализатора во время его работы. Представлено решение технологической задачи по уменьшению количества кокса, образующегося на катализаторе риформинга при его эксплуатации. Это достигается путем регулирования подачи воды и хлорорганического соединения в реакторный блок для максимально возможного удаления аморфного кокса и обеспечения оптимальной активности катализатора во время его работы. С использованием математической модели процесса каталитического риформинга рассчитано содержание кокса на катализаторе и динамика его накопления в зависимости от температуры и объема переработанного сырья. Показано, что дифференцирован-

ная подача воды в оптимальном количестве позволяет уменьшить содержание кокса на 600 кг по сравнению с текущими значениями массы кокса на катализаторе. Согласно разработанной автором методики расчета, оптимальная концентрация хлора на Pt-Re-катализаторе при технологических условиях работы установки риформинга Л-35-11/600 варьируется от 1,1 до 1,3 ppm, при этом фактическая концентрация хлора имеет нисходящий тренд, изменяясь от 1,7 ppm в начале и до 0,4 ppm в конце цикла.

В четвертой главе приведены результаты исследований процесса дезактивации катализатора риформинга коксовыми отложениями и его окислительной регенерации. Установлено, что основным параметром ускорения процесса выжига кокса в реакторах со стационарным слоем является линейная скорость потока газа, омывающего зерно катализатора, т.е. чем выше производительность компрессоров, применяемых в процессе выжига кокса, тем за меньший срок будет проведена регенерация. Поэтому для интенсификации процесса горения кокса на установке риформинга Л-35-11/600 соискателем предложено использовать совместно компрессоры ПК-2 и ПК-3, обеспечивающие расход циркулирующего газа до 71000 м³/ч. Установлены средние сроки выжига кокса при изменении степени закоксованности катализатора от 10 до 25 % масс. Показано, что при содержании кокса на катализаторе меньше 15 % масс. для его регенерации необходимо использовать компрессор ПК-3 установки Л-24-10/2000. Если же массовое содержание кокса достигает 20 % масс. и более, то целесообразно использовать компрессора ПК-2,3 установки Л-35-11/600, что позволит уменьшить как продолжительность выжига кокса с поверхности катализатора, так и размер финансовых затрат на окислительную регенерацию.

В целом, диссертационная работа представляет качественное фундаментальное исследование с хорошей перспективой практической реализации ее результатов. Автором детально изучены процессы превращения углеводородов различных бензиновых фракций в реакторах риформинга на бифункциональных катализаторах и удаления образующегося кокса в регенераторе, реализованные в различных технологических вариантах и протекающие в нестационарных условиях.

При ознакомлении с результатами исследований, изложенными в диссертации, возникли некоторые вопросы и замечания.

1. В Главе 1 (Литературный обзор) автор много внимания уделил описанию действующих промышленных установок каталитического риформинга, предлагаемых различными зарубежными компаниями, и недостаточно отразил химизм и последовательность протекания реакций на используемых в этих технологиях катализаторах, в том числе протекающих при удалении кокса в процессе окислительной или восстановительной регенерации катализатора.

2. В работе автор рассматривает процесс регенерации катализатора каталитического риформинга на примере промышленной установки Л-35-11/1000 Омского НПЗ. Целесообразно было бы в заключении работы сделать вывод о возможности применения полученных результатов для других аналогичных объектов.

3. Автором показана целесообразность применения на стадии выжига кокса на установке риформинга Л-35-11/600 компрессоров ПК-2 и ПК-3. Будет ли сохраняться эффективность их использования на других установках риформинга, например, использующих другой тип катализатора?

4. В диссертации говорится об определяющем влиянии стадии оксихлорирования в процессе регенерации катализатора риформинга на его активность в последующем сырьевом цикле. Следовало бы провести, наряду с расчётом зоны оксихлорирования регенератора, более детальное исследование этой стадии и установить функциональную зависимость активности катализатора от параметров процесса оксихлорирования.

5. Хотелось бы уточнить, что автор имеет в виду под выражениями «высокотехнологичный катализатор», «плотность катализатора», «доходность процесса», «гибкая каталитическая система», «инъекция хлорида», «катализаторная мелочь», «низкокипящие газы» и др. или эти выражения можно отнести к так называемому производственному жаргону.

Высказанные замечания не снижают ценности диссертационной работы, представляющей собой законченное научное исследование. Содержание автореферата соответствует основным положениям и выводам диссертационной работы, опубликованные работы достаточно полно отражают её основное содержание.

Материал, представленный в диссертации, изложен в доступной и ясной форме, структура работы выдержана по всему тексту. Исследование выполнено на очень хорошем экспериментальном и теоретическом уровне. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием ряда современных физико-химических методов анализа.

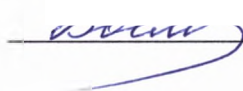
По объёму и качеству выполненных исследований, актуальности поставленных задач, новизне, достоверности и научной обоснованности полученных результатов и выводов диссертация Кокшарова Антона Георгиевича «Повышение эффективности технологии риформинга бензинов путем снижения интенсивности процесса коксообразования с использованием математической модели» полностью отвечает требованиям п. 2.1 «Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Диссертационная работа Кокшарова А.Г. является законченной научно-квалификационной работой, посвященной повышению эффективности технологии риформинга со стационарным и движущимся слоем катализатора за счет снижения коксообразования на поверхности гетерогенных катализаторов путем непрерывной подачи воды и хлороводорода в реакторы и оптимизации конструкции и режима работы вспомогательного оборудования процесса регенерации. Полученные результаты и сформулированные диссертантом на их основе выводы и рекомендации не только расширяют теоретические представления о закономерностях формирования и превращения конденсированных коксогенных структур, дезактивирующих Pt-Re- и Pt-Sn-содержащие катализаторы риформинга бензинов, но и направлены на решение актуальных практических задач, связанных с оптимизацией технологических параметров процесса риформинга для обеспечения оптимального водно-хлорного баланса и минимизацией энергетических затрат за счет выбора режима работы компрессорного оборудования в зависимости от объема и углеводородного состава перерабатываемого исходного сырья.

Считаю, что автор диссертационной работы, Кокшаров Антон Георгиевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Официальный оппонент:

Исполняющий обязанности директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), доктор химических наук, профессор



Восмери́ков Алекса́ндр Влади́мирович

«Даю согласие на обработку персональных данных»

Почтовый адрес: 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4.

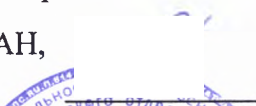
Тел.: +7 (3822) 491-021, Факс: +7 (3822) 491-457

E-mail: pika@ipc.tsc.ru

Дата составления отзыва « 25 » мая 2023 г.

«Подпись А.В. Восмерикова заверяю»

Ученый секретарь ИХН СО РАН,
кандидат химических наук



Степанов Андрей Александрович

