ОТЗЫВ

официального оппонента Решетникова Сергея Ивановича
на диссертационную работу
Фасхутдиновой Розы Ильфатовны на тему «Кинетическое моделирование и оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по научной специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Актуальность представленного исследования обусловлена современными вопросами получения высокооктановых автомобильных бензинов, соответствующих высоким экологическим стандартам мирового уровня. Как известно, товарный бензин получается смешиванием (компаундированием) продуктов трёх основных каталитических процессов нефтепереработки – риформинг, каталитический крекинг и изомеризация. Изомеризация представляет собой сложный, многоуровневый химико-технологический процесс, где происходят одновременно быстрые и медленные физические процессы, и многостадийные химические превращения с постоянными переносами тепла и массы.

Сегодняшние требования к компонентному составу, в частности, к содержанию ароматических углеводородов, являются очень высокими. Инструментом оптимизации условий проведения процесса изомеризации для получения продукта надлежащего качества, является математическое моделирование. Для моделирования необходима достаточно детальная схема реакций, учитывающая образование как основных, так и побочных продуктов.

Поэтому, диссертационная работа Фасхутдиновой Р.И. «Кинетическое моделирование и оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции» предполагающее детальное изучение кинетических закономерностей процесса изомеризации и оптимизации условий его осуществления с целью получения высокооктановых, экологически чистых автомобильных бензинов является актуальной.

Содержание работы и основные научные результаты

Диссертационная работа изложена на 131 страницах и включает 37 рисунков, 16 таблиц и 3 приложения. Диссертация содержит введение, в котором обоснована актуальность исследования, сформулированы цели и задачи работы, четыре главы, заключение, список литературы, насчитывающий 109 ссылок.

Во введении обосновывается актуальность темы исследования, сформулирована цель работы, определены задачи работы, отражена новизна полученных результатов, теоретическая и практическая значимость, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе освещено современное состояние и тенденции развития процесса каталитической изомеризации – конструктивные особенности реакторов изомеризации, виды катализаторов и их описание, термодинамические закономерности и подробное описание химических реакций. На основе литературных и экспериментальных данных, в работе обоснована необходимость более детального описания образования продуктов газов в результате крекинга. Рассмотрены существующие кинетические модели процесса изомеризации.

Вторая глава содержит описание используемых в работе промышленных данных процесса изомеризации пентан-гексановой фракции, осуществлена их обработка для математического моделирования. Уточнена схема процесса изомеризации, в которую включены 17 индивидуальных компонентов, участвующие в 44 реакциях гидрирования/дегидрирования и гидрокрекинга. Основное отличие предложенной схемы состоит в том, что в нее включены реакции гидрокрекинга с образованием метана, этана, пропана, н-бутана и изобутана. Для моделирования процесса была принята неизотермическая модель реактора идеального вычисления. Рассматриваемый в работе механизм процесса изомеризации является сложным, многостадийным, для которого характерно наличие быстро и медленно протекающих реакций. Этими факторами и обусловлена жесткость решения прямой кинетической задачи. Для моделирования применялся пакет прикладных программ Matlab.

Следует отметить проведение автором детального анализа существующих методов решения прямой и обратной задачи химической кинетики, в результате которого выбраны оптимальные варианты позволяющие минимизировать время численных расчетов на компьютере, что особенно важно при проведении вычислений по определению кинетических параметров.

Третья глава посвящена исследованию кинетической модели процесса изомеризации пентан-гексановой фракции на основе промышленных данных. Определены кинетические параметры (константы скорости, энергии активации). Проведенная в работе проверка на термодинамическую согласованность констант скоростей прямых и обратных реакций показывает корректность полученных кинетических параметров. Представленные графики концентрационных и температурных профилей промышленных и расчетных данных адекватно описывают процесс по основным продуктам реакции (2-метилбутану, сумме 2,2-ДМБ + 2,3-ДМБ) и по температуре.

В четвертой главе проведена исследование (оптимизация) влияния температуры на входе в первый и третий реактор на селективность по основным продуктам, конверсии н-пентана и н-гексана и выход газов $C_1 \div C_4$ основным продуктам процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции. Выполнен большой объём работ, получены новые, интересные результаты по влиянию температуры на входе в реактора на выход целевых продуктов.

Научная новизна

Научная новизна диссертационной работы Фасхутдиновой Р.И.

«Кинетическое моделирование и оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции» заключается в следующем:

1. Впервые разработана детализированная кинетическая модель процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции, учитывающая образование нежелательных побочных продуктов гидрокрекинга, на основе промышленных заводских данных.

2. Решены прямая и обратная задачи химической кинетики процесса каталитической изомеризации, определены параметры кинетической модели (константы скоростей реакций и энергии активации). Проведен на основе модели расчет различных режимов промышленной установки, включающей три реактора.

Практическая значимость исследования.

Исследования в диссертационной работе Фасхутдиновой Р.И. проведены на основе ныне действующих промышленных данных процесса изомеризации. Разработанная детализированная кинетическая модель позволяет в любой момент времени, для любого исходного состава сырья определить концентрации участвующих в реакции всех веществ. А также определить весь температурный профиль в каскаде реакторов. Все это позволяет установить оптимальные технологические режимы ведения процесса, с целью получения максимального количества высокооктановых ценных углеводородов, с наименьшим выходом газов.

Достоверность и обоснованность, полученных в диссертации научных положений и практических результатов.

Данная работа основывается: на корректном применении современных методов физической химии, математики и численного моделирования, а также теоретическими и экспериментальными исследованиями, проведенных на разработанных программных модулях. Полученные расчетные данные изменения концентрации и температуры на выходе из третьего реактора достаточно хорошо согласуются с промышленными данными.

Основные результаты диссертационной работы получили апробацию на 13 международных и национальных научных конференциях, и семинарах.

Основные положения и полученные результаты диссертационной работы опубликованы в 12 научных трудах, в том числе в зарубежных журналах, индексируемых базами данных и систем цитирования Scopus и Web of Science, RSCI.

Замечания и рекомендации по диссертационной работе

1. В таблице 3.1 (с. 70) приведены значения кинетических параметров, в частности, для превращения бензола. Каким образом они были определены из описания промышленных данных если концентрация бензола на выходе из реактора равна нулю (табл.3.3)?

2. Стр. 60, уравнение 2.4:

– Чем обусловлен выбор функционала невязки (Z) как среднее относительное отклонение:

$$Z = \frac{\sum_{i=1}^{I} \left| \frac{x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{calc}}{x_{ij}^{exp}} \right|}{I} \rightarrow min,$$

а не квадрат относительного отклонения?

- Сравнивались ли результаты по расчету параметров кинетической модели (константы скоростей реакций, энергии активации) при Z – относительное отклонение и Z - квадрат относительного отклонения?;

- Как решалась проблема вычисления Z при деления на ноль – мольная доля бензола и циклопентана на выходе из реактора?

3. На рисунках 4.1-4.10 представлены интересные результаты расчетов в виде графических зависимостей. Поскольку селективность зависит от конверсии реагентов, то, как правило, изменению селективности соответствует ось ординат (Y), а степень превращения - ось абсцисс (X). Рисунки же представлены в осях наоборот (X – селективность), что затрудняет восприятие полученных результатов.

4. В таблице 4.1 (с. 93) представлено сравнение данных промышленной установки и результатов расчетов. Автор утверждает, что в диапазоне изменения температур на входе в первый реактор - 146,2÷148,0°C и в третий - 145,1÷155,0°C можно «получить оптимальные режимы обеспечивающие увеличение по 2-метилбутану, сумме 2,2 (+2,3)-диметилбутану, повышение степени превращения н-пентана, н-гексана, снижение выхода продуктов гидрокрекинга» по сравнению с промышленными данными на 4, 3, 7, 2 и 10% соответственно. Приведенные цифры, фактически, соизмеримы с погрешностью (отклонением) результатов кинетического моделирования и промышленных данных (табл.3.3, стр.78). В диссертации отсутствует валидация на основе кинетической модели промышленного режима, приведенного в таблице 4.1.

5. В выводе 3 (с. 97) утверждается, что «Установлена динамика превращения целевых продуктов…». Что понимается под словом «Динамика», поскольку решается стационарная задача (см. модель 2.1-2.2, с.54).

6. В выводе 4 (с. 97) утверждается, что «Определены области максимальной селективности…». Следовало бы конкретизировать эти «области».

7. В диссертации отсутствуют ссылки на Приложения, которые расположены в конце работы (3 шт.).

Оценка содержания диссертационной работы в целом

Отмеченные замечания не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Таким образом, диссертационная работа Фасхутдиновой Розы Ильфатовны представляет собой завершенную научно-исследовательскую работу. Выполнен большой объём работ, получены новые, интересные

результаты по влиянию температуры на входе в реактора на выход целевых продуктов и конверсию исходных реагентов. Содержание автореферата полностью соответствует диссертации. Опубликованные статьи в достаточной степени отражают суть и основные результаты работы.

Диссертация Фасхутдиновой Р.И. на тему «Кинетическое моделирование и оптимизация процесса каталитической изомеризации пентан-гексановой фракции» является законченной научно-квалификационной работой и соответствует пунктам 7, 9 и 12 паспорта специальности 1.4.4. Физическая химия.

Диссертация соответствует требованиям, установленным пунктами 9-11, 13 и 14 постановления Правительства Российской Федерации «О порядке присуждения ученых степеней» от 24 сентября 2013 г. № 842, в действующей редакции, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Считаю, что ее автор, Фасхутдинова Роза Ильфатовна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент, ведущий научный сотрудник отдела технологии каталитических процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»»,
доктор химических наук по специальности 02.00.15 - Кинетика и катализ,
Старший научный сотрудник _____ Решетников Сергей Иванович

«24» марта 2025 г.

Даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с защитой Фасхутдиновой Розы Ильфатовны, и их дальнейшую обработку.

_____/Решетников С.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Академгородок
Адрес: 630090, Россия, г. Новосибирск, Проспект Академика Лаврентьева 5,
тел.: +7 (383) 330-87-67,
E-mail: science@catalysis.ru

Подпись Решетникова С.И. заверяю
ученый секретарь Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН, к.х.н. _____ Дубинин Ю.В.