

ОТЗЫВ

официального оппонента Писаренко Юрия Андриановича
на диссертацию Кошкина Станислава Александровича
«Анализ и оптимизация промышленной технологии получения этилбензола
на цеолитсодержащих катализаторах»

Диссертационная работа Кошкина Станислава Александровича посвящена усовершенствованию промышленного способа производства этилбензола, являющегося базовым продуктом основного органического синтеза. Принимая во внимание крупнотоннажность данного производства, следует ожидать, что даже небольшие изменения его показателей (выхода этилбензола, сокращения его избытка в исходной смеси) в рамках технологических принципов и приемов, изначально заложенных в существующий промышленный процесс ЕВМах фирмы «ExxonMobil-Badger», способно дать ощутимый экономический эффект. Поэтому задача поиска оптимальных параметров указанного процесса, поставленная автором диссертации, является актуальной.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Кинетическое описание процессов алкилирования и трансалкилирования на цеолитсодержащих промышленных катализаторах.
2. Разработанная для прогнозирования и оптимизации математическая модель системы реакторов алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования полиэтилбензолов на цеолитсодержащих катализаторах.
3. Закономерности изменения выхода этилбензола от технологических условий проведения процесса алкилирования и трансалкилирования.
4. Способы повышения выхода этилбензола без увеличения удельного энергопотребления, основанные на оптимизации режимов работы реакторов алкилирования и трансалкилирования, использующие гетерогенные цеолитсодержащие катализаторы.

Положения, перечисленные выше, всесторонне отражены в диссертационной работе, изложенной на 180 стр. печатного текста, и включающей введение, пять глав, каждая из которых содержит промежуточные выводы, помимо этого, в качестве отдельных разделов представлены основные выводы, список цитируемой литературы, включающий 116 источников, а также одиннадцати приложений, содержащих документы, подтверждающие оригинальность разработанных автором программных продуктов, акт апробации компьютерной моделирующей системы в условиях промышленного производства этилбензола. В приложение включены предложенные автором кинетические схемы и термодинамические характеристики химических процессов, протекающих при алкилировании бензола и

трансалкилировании этилбензолов в промышленных реакторах. В приложении также приведены листинги разработанных Станиславом Александровичем программ.

Диссертация С. А. Кошкина очень хорошо структурирована, последовательность изложения материала целиком и полностью отвечает логике работы, цели и задачам сформулированным автором.

В первой главе диссертации проведен анализ современных мировых тенденций в области потребления и производства этилбензола, приведена информация об основных российских производителях, оценены перспективы производства данного продукта у нас в стране. Отмечено, что общей проблемой является неполная загруженность имеющихся производственных мощностей. В результате критического обзора промышленных способов получения этилбензола, установлены преимущества и недостатки каждого из них, указано на предпочтительность проведения этих процессов в жидкой фазе. Приведена информация о цеолитах, применяемых в качестве катализаторов при проведении алкилирования бензола этиленом. Подчеркнута актуальность поиска количественных закономерностей протекания процессов алкилирования и трансалкилирования на различных катализаторах и построения кинетических схем, отражающих механизм протекающих при этом химических превращений. Рассмотрев известные кинетические модели процессов алкилирования и трансалкилирования на гетерогенных цеолитсодержащих катализаторах, Станислав Александрович указал на общие их недостатки: наличие в них ограниченного числа химических превращений, что не позволяет с помощью указанных моделей воспроизвести составы реальных продуктовых потоков, и в дальнейшем использовать их при проведении оптимизации. Анализ информации, полученной С. А. Кошкиным из литературных источников, позволил ему сформулировать цель и задачи диссертационной работы.

Во второй главе подробно описан объект исследования – установка получения этилбензола по жидкофазной технологии ЕВМах, мощностью 220 тыс. т/год, введенная в эксплуатацию в 2010 г. Автор отмечает, что данная установка представляет собой сложную многостадийную химико-технологическую систему, содержащую реакционный узел и узел разделения реакционной смеси посредством ректификации. Поскольку данные узлы связаны между собой прямыми и обратными материальными и энергетическими потоками, Станислав Александрович справедливо указывает на необходимость при проведении математического моделирования и оптимизации рассматривать технологическую систему в целом, не разбивая ее на отдельные фрагменты. При математическом описании алкилирования бензола и трансалкилирования полиэтилбензолов автор диссертации, в качестве основных факторов, влияющих на процесс, выделяет соотношение бензол/этилен и чистоту сы-

рьевых компонентов. На основе анализа параметров работы промышленной установки алкилирования бензола, Станислав Александрович показывает, что активность катализаторов алкилирования и трансалкилирования в течении длительного времени остается постоянной, что позволяет упростить математическую модель указанных процессов. Также им установлено, что основное влияние на работу реактора трансалкилирования оказывает температура подаваемой в него реакционной массы. В заключение данного раздела автор приводит сведения о стратегии системного анализа, методах математического моделирования и оптимизации химико-технологических систем, которые он планирует использовать применительно к исследуемому объекту.

В третьей главе в результате обработки данных, полученных на промышленном реакторе алкилирования, автор выделяет ключевые компоненты, участвующие в химических превращениях или образующиеся в результате целевых и побочных реакций, наличие которых учитывает при составлении математической модели процесса алкилирования. Теоретический анализ химизма позволил диссертанту выявить типы химических реакций, возможных в условиях процесса алкилирования бензола, и на основе квантово-химического расчета оценить вероятность их протекания. Полученные при этом результаты Станислав Александрович, в соответствии с предложенным им принципом обобщения, представил в виде формализованной схемы превращения основных компонентов, и использовал последнюю для составления кинетической схемы процесса. Для определения констант, отвечающих предложенной кинетической схеме, им была решена обратная кинетическая задача относительно состава сырья и продуктов с учетом распределения температуры по реактору. Расчет кинетических констант Станислав Александрович провел с помощью созданной им компьютерной программы, реализующей метод наименьших квадратов, листинг программы приведен в приложении к диссертации. Созданная Кошкиным С. А. кинетическая модель использована им для построения математической модели процесса алкилирования. Проверка модели процесса алкилирования на адекватность, проведенная с применением программного пакета Aspen HYSYS V8.8, дала вполне удовлетворительные результаты: Станиславу Александровичу удалось воспроизвести температурный профиль, наблюдаемый в промышленном реакторе, а также состав продуктового потока, отводимого из реактора – средняя ошибка по ЭБ и ДЭБ составила соответственно 4.19% и 5.85% – и, таким образом, установить адекватность модели реактора алкилирования.

В четвертой главе диссертации описано построение математической модели реактора трансалкилирования. Процедура построения данной модели полностью воспроизводит описанную ранее в главе 3 и включает анализ химизма процесса, обоснование формализованной схемы превращений компонентов, составление кинетической модели процесса

трансалкилирования полиэтилбензолов, решение обратной кинетической задачи и, наконец, построение математической модели реактора трансалкилирования и проверку ее адекватности с помощью программного пакета Aspen HYSYS V8.8. При этом средняя ошибка по ЭБ и ДЭБ составила 4.74% и 5.63% соответственно, что свидетельствует о хорошем соответствии расчетных и наблюдаемых концентраций.

В пятой главе автор диссертации решает задачу оптимизации, с этой целью он прежде всего выделяет факторы, которые могут оказать влияние на показатели работы установки алкилирования бензола, среди них характер распределения подачи этилена по высоте реактора алкилирования и температура на входе в 3 и 5 слои катализатора, температурный режим, поддерживаемый в реакторе трансалкилирования, а также соотношение исходных реагентов (бензол/этилен), подаваемых в реактор алкилирования. В качестве основного показателя, определяющего эффективность работы реактора алкилирования, диссертант рассматривает выход этилбензола на пропущенный этилен при неизменной производительности. В качестве второго по значимости показателя выступают энергозатраты, которые зависят от количества рециркулирующего бензола. Проведенные диссертантом расчеты показали, что варианты распределения этилена по слоям катализатора существенно не влияют на величину выхода этилбензола также как и изменение температуры реакционной массы на входе в 3 и 5 слои катализатора, определяющим же фактором в этом случае является соотношение Б/Э. Из количественной взаимосвязи между соотношением Б/Э и выходом этилбензола, установленной Станислав Александровичем посредством расчетного исследования, следует, что при достижении соотношения Б/Э значения 4, выход ЭБ возрастает до 99.85%. Однако, как справедливо отмечает диссертант, работать при высоких соотношениях Б/Э нецелесообразно, поскольку при этом возрастают энергозатраты и нагрузка на установленное оборудование. Указанное обстоятельство диктует необходимость в рамках решения задачи оптимизации рассматривать технологическую систему целиком, включая реакционный узел, состоящий из реакторов алкилирования и трансалкилирования, а также узел ректификации. Моделирование работы реактора трансалкилирования, проведенное диссертантом, показало, что основными параметрами, определяющими эффективность работы данного реактора, являются соотношение Б/ДЭБ и температура подаваемой реакционной смеси. Согласно проведенным им расчетам, выход ЭБ в этом случае достигает максимума при мольном соотношении Б/ДЭБ близком к 4 и далее снижается. Установлено также, что с ростом температуры процесса выход ЭБ также растет. Выполненный диссертантом расчет теплообменника-рекуператора позволил организовать направление движения материальных потоков, обеспечивающее оптимальный подогрев сырья, поступающего в реактор трансалкилирования.

Результаты, полученные автором работы при моделировании реакторов алкилирования бензола и трансалкилирования ПЭБ, в дальнейшем использованы им как исходная информация при оптимизации технологического процесса получения этилбензола в программном пакете Aspen HYSYS V8.8. Целевыми функциями являлись удельная и годовая валовая прибыль, в качестве варьируемых переменных выступали соотношение бензола к этилену и температура процесса трансалкилирования. Установленные при проведении оптимизации значения рабочих параметров позволили увеличить годовую валовую прибыль действующего производства этилбензола на 300 млн. руб. при сохранении количества потребляемого этилена.

Разработанная С. А. Кошкиным компьютерная моделирующая система передана АО «СИБУР-ХИМПРОМ», что подтверждено соответствующим актом, приложенным к диссертации. Указанную компьютерную систему используют для поддержания оптимальных технологических режимов процесса в условиях варьирования количества подаваемого сырья и активности катализатора, а также для обучения инженерно-технического персонала.

Полученные в ходе выполнения работы результаты, выводы и рекомендации представляются обоснованными, обладают научной новизной и безусловной практической значимостью.

Достоверность научных результатов подтверждается корректным использованием фундаментальных положений органической химии, химической термодинамики, квантово-химическими расчетами, применением современных методов и средств математического моделирования химико-технологических процессов, а также соответствием результатов моделирования параметрам работы промышленной установки получения этилбензола АО «СИБУР-ХИМПРОМ».

Научной новизной обладают:

1. Результаты анализа возможных химических превращений, протекающих в условиях проведения процессов алкилирования бензола и трансалкилирования полиалкилбензолов, представленные в виде формализованных схем превращения и кинетических моделей.
2. Установленные автором закономерности, определяющие характер влияния основных параметров (соотношения реагентов Б/Э и Б/ДЭБ и температуры) процесса на выход ЭБ, что позволило увеличить выход последнего без дополнительных энергетических затрат.

По диссертационной работе следует сделать следующие замечания и рекомендации:

1. К сожалению, в работе не приведены математические модели реакторов алкилирования и трансалкилирования, включающие полный набор соответствующих им

уравнений – материального, энергетического балансов, а также уравнений, описывающих кинетику химических превращений.

2. Из диссертации не ясно, насколько точно было воспроизведено фазовое равновесие, и каковы погрешности при воспроизведении режимов работы ректификационных колонн.
3. Почему при оптимизации технологической системы рабочие параметры разделительного узла (положения тарелок питания, соотношение количества отбираемых продуктовых потоков и др.) автор не рассматривал в качестве варьируемых параметров?
4. Считаю, что автору следовало бы ознакомить с результатами своей работой представителей компаний ОАО «Нижнекамскнефтехим», ОАО «Салаватнефтеоргсинтез», и ОАО «Ангарский завод полимеров» предприятия которых производят этилбензол. Высказанные замечания не снижают общего положительного впечатления от диссертационной работы С. А. Кошкина. Она соответствует паспорту специальности 05.17.04 – Технология органических веществ по пунктам:

2. Разработка физико-химических основ и технологических принципов наукоемких химических технологий, позволяющих решать проблемы ресурсосбережения и экологической безопасности.

5. Математическое моделирование процессов химической технологии, протекающих в реакторах, разделительных и других аппаратов.

Диссертация прошла апробацию на 6 международных и российских научно-технических конференциях и симпозиумах. Результаты диссертационной работы представлены в 12 публикациях, в том числе в двух статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных научных результатов диссертаций, двух статьях в журналах, включенных в глобальный индекс цитирования Web of Science и в 6 публикациях в материалах международных конференций. Помимо этого, Станиславом Александровичем получены два свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Сказанное выше позволяет охарактеризовать диссертацию Станислава Александровича Кошкина как законченную научно-квалификационную работу, соответствующую требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым Высшей Аттестационной комиссией Министерства образования и науки РФ к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук. В ней содержится решение задачи, свя-

занной с разработкой научно обоснованных методов моделирования и оптимизации химико-технологических систем, которая имеет важное значение при разработке современных ресурсосберегающих технологий производства органических веществ.

Считаю, что автор работы Кошкин С. А. заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

Официальный оппонент

профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза
МИРЭА – Российского технологического университета
(Института тонких химических технологий имени
М.В. Ломоносова), доктор технических наук,
профессор
119571, г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86
+7(495)936-89-06
E-mail: pisarenko@mitht.ru



Ю. А. Писаренко

Подпись профессора кафедры
химии и технологии основного органического
синтеза Писаренко Ю. А. заверяю

Начальник
Управления кадров



Филатенко Л.Г.

24.10.2018