

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.2.383.05, СОЗДАННОГО
НА БАЗЕ ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ)» МИНИСТЕРСТВА НАУКИ И ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ, ПО ДИССЕРТАЦИИ НА
СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

Аттестационное дело № _____

Решение диссертационного совета от 20.06.2024 г. № 24

О присуждении Лавровой Анне Сергеевне, гражданке РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Исследование процесса получения игольчатого кокса из нефтяного сырья» по специальности 2.6.12 Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ принята к защите 18 апреля 2024 г. (протокол заседания № 23) диссертационным советом 24.2.383.05, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А), утвержденным приказом Минобрнауки Российской Федерации № 26/нк от 28.01.2021 г.

Соискатель Лаврова Анна Сергеевна, 1993 года рождения.

В 2015 году соискатель окончила специалитет в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)». В 2019 году окончила очную аспирантуру в Федеральном государственном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», в настоящее время работает младшим научным сотрудником федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Минобрнауки России.

Диссертация выполнена на кафедре технологии нефтехимических и углехимических производств федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель – кандидат химических наук Дронов Сергей Вячеславович, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», кафедра технологии нефтехимических и углехимических производств, заведующий кафедрой, доцент.

Официальные оппоненты:

Ахметов Арслан Фаритович, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, кафедра «Технология нефти и газа», заведующий кафедрой;

Ширкунов Антон Сергеевич, кандидат технических наук, доцент, ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», кафедра «Химические технологии», доцент

дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», г.Москва, в своем положительном отзыве, подписанном Капустиным Владимиром Михайловичем, доктором технических наук, профессором, кафедра «Технологии переработки нефти», заведующим кафедрой, указала, что рассматриваемая диссертация может быть оценена только положительно. По мнению ведущей организации диссертационное исследование по своему научному и техническому уровню соответствует требованиям пп. 9–14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Лаврова Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ. Полученные в работе Лавровой А.С. результаты, могут быть использованы на установках замедленного коксования нефтеперерабатывающих заводов Российской Федерации. В диссертации проведено обширное комплексное исследование, получены новые интересные результаты, позволяющие расширить сырьевую базу игольчатого кокса и решить проблему его

импортозамещения, определены параметры коксования, обеспечивающие получения кокса с необходимыми свойствами из тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона и тяжелой смолы пиролиза. Разработанные эмпирические модели позволяют прогнозировать выход и микроструктуру кокса из нефтяного сырья, что имеет важное значение для промышленности.

Соискатель имеет 18 опубликованных работ, в том числе по теме диссертации опубликовано 6 работ, в том числе 3 статьи в научных изданиях, индексируемых в международных базах данных (*WoS, Scopus, Springer*) и 3 статьи в рецензируемых журналах по списку ВАК РФ, 7 тезисов докладов на международных и всероссийских конференциях. Авторский вклад соискателя заключается в разработке планов экспериментов, определении характеристик исходного нефтяного сырья, проведении опытов по коксованию при различном давлении, определении свойств продуктов коксования современными физико-химическими методами, анализе результатов исследования и современного состояния получения игольчатого кокса, подготовке текстов публикаций.

Опубликованные работы полностью отражают основные положения диссертационного исследования, в диссертации отсутствуют недостоверные сведения об опубликованных соискателем работах.

Наиболее значимые работы автора по теме диссертации:

1. Лаврова, А. С. Закономерности термического разложения гудрона парафинистой нефти/ А. С. Лаврова, Т. Р. Шарипова, В. В. Васильев// Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2018. – №11. – С.17-21.

2. Лаврова, А.С. Сравнительный анализ продуктов коксования гудрона западно-сибирской нефти и тяжелого газойля каталитического крекинга/ А. С. Лаврова, В. В. Васильев, В. М. Страхов // Кокс и химия. – 2019. – № 4. - С.42-49.

3. Коксование композиционного нефтяного остаточного сырья/ А. С. Лаврова [и др.] // Кокс и химия. – 2021. – № 2. – С.29-33.

4. Исследование продуктов коксования сланцесмоляного сырья/ А. С. Лаврова [и др.] // Кокс и химия. – 2020. – № 4. – С.40-45.

5. Термолиз тяжелого газойля каталитического крекинга/ А. С. Лаврова [и др.] // Мир нефтепродуктов. – 2023. – №2. – С. 48-51.

6. Закономерности термолиза гудрона западно-сибирских нефтей/ А. С. Лаврова [и др.] // НефтеГазоХимия. – 2023. – №3. – С.27-29.

На диссертацию и автореферат отзывы прислали:

1 – Баннов Александр Григорьевич, доктор химических наук, профессор кафедры «Химии и химической технологии», ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией «Химическая технология функциональных материалов» ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск;

2 – Пустынников Алексей Юрьевич, кандидат технических наук, руководитель по НИОКР и технологической экспертизе ООО «Газпромнефть – Битумные материалы», г. Санкт-Петербург;

3 – Косицына Светлана Сергеевна, кандидат технических наук, доцент базовой кафедры химии и технологии природных энергоносителей и углеродных материалов института нефти и газа ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет», г.Красноярск;

4 – Дашаев Шамиль Абуевич, генеральный директор НПО «Гранит», г. Санкт-Петербург;

5 – Тыщенко Владимир Александрович, доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химическая технология переработки нефти и газа»; Максимов Николай Михайлович, доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Химическая технология переработки нефти и газа» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», г. Самара;

6 – Бутакова Татьяна Валерьевна, главный технолог ООО «Эл 6»; Кудашев Алексей Геннадьевич, кандидат физико-математических наук, начальник управления исследований и разработок ООО «Эл 6», Новосибирская область.

Все отзывы положительные.

В отзывах указывается, что диссертационная работа выполнена по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, в автореферате полностью отражена суть исследования, установлены параметры коксования нефтяного сырья с получением игольчатого кокса, проведен глубокий научный анализ полученных результатов, диссертационное исследование выполнено по актуальной тематике, обладает научной новизной и практической значимостью, автор работы заслуживает присвоения ему ученой степени кандидата технических наук.

В отзывах содержатся следующие замечания критического характера:

1) Стр.7. Указано, что сырье в автоклаве нагревали со скоростью 10 °С/мин до температуры (475±5)°С. Хотелось бы узнать, насколько близки будут экспериментальные данные к применению их в промышленности, где сырье нагревается с достаточно высокой скоростью и подается на коксование уже горячим?

Будет ли вклад подобного режима нагрева в лаборатории весом в формировании структуры кокса и других его характеристик?

2) Исходя из уравнения (2) и таблицы 7 коэффициенты весомости для некоторых парных взаимодействий факторов (a_7 , a_{10} , a_6) очень высоки. В автореферате не указано, есть ли какое-то объяснение подобного высокого совокупного вклада этих факторов с физико-химической точки зрения?

3) Наилучшая микроструктура кокса из тяжелого газойля каталитического крекинга в диапазоне давления коксования (0,1-2,5) МПа формируется при 1,5 МПа, что соответствует игольчатому коксу, насколько экономически оправдано использование такого давления на установках замедленного коксования?

4) Целесообразно было бы исследовать выход и качество кокса из смесей исходного тяжелого газойля каталитического крекинга с дистиллятами коксования, полученных из него.

5) В работе отмечено, что наиболее значимым влиянием на микроструктуру кокса имеет содержание асфальтенов. Содержание асфальтенов в сырье меняется значительно от 0,1 до 11,6% (табл. 1), а структура кокса - лишь в диапазоне 3,6-5,8 баллов (рис.4-6). При этом в автореферате в явном виде не показано, рассматривались ли при составлении эмпирической модели взаимосвязь содержания других компонентов сырья – предшественников коксообразования (смол, ароматических углеводородов) и структуры кокса.

6) Стр.4. Отсутствует ссылка на работы Красюкова А.Ф.

7) Стр.13. Какие данные входили в «обучающий» массив при построении модели, а какие использовались для её проверки? Необходимо указать R^2 , погрешности для расчетных/экспериментальных значений параметров/

8) Стр.13. Проверял ли автор зависимость глубины превращения ТГКК от выбранного давления и зависимости микроструктуры и выхода кокса от глубины превращения ТГКК?

9) Автореферат диссертации не содержит перечня данных практически значимых показателей.

Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их широкой известностью своими достижениями в данной отрасли науки, наличием публикаций в соответствующей сфере исследования и способностью определить научную и практическую ценность диссертации.

Диссертационный совет отмечает, что на основании выполненных соискателем исследований:

разработана эмпирическая модель зависимости выхода и качества кокса от свойств сырья и режима коксования для тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона западно-сибирских нефтей и тяжелой смолы пиролиза;

предложен альтернативный сырьевой источник игольчатого кокса – тяжелая смола пиролиза;

установлен экстремальный характер зависимости микроструктуры кокса от давления для нефтяного сырья;

выявлено изменение химического состава дистиллята коксования с ростом температуры в процессе коксования для нефтяного сырья.

Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:

изучено влияние давления коксования на выход и микроструктуру нефтяного кокса для тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона, тяжелой смолы пиролиза;

установлены параметры коксования нефтяного сырья, обеспечивающие получение игольчатого кокса;

доказана целесообразность использования тяжелой смолы пиролиза как сырья игольчатого кокса;

выявлены зависимости выходов продуктов коксования от давления коксования для тяжелого газойля каталитического крекинга, гудрона, тяжелой смолы пиролиза;

определены параметры коксования дистиллята коксования тяжелого газойля каталитического крекинга, обеспечивающие получение кокса с оценкой микроструктуры до 4,9 баллов;

установлена перспективность использования дистиллята коксования тяжелого газойля каталитического крекинга более широкого фракционного состава по сравнению с действующими производствами во вторичном сырье установки замедленного коксования.

Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что

установленные зависимости выходов продуктов коксования и микроструктуры коксов от свойств нефтяного сырья и давления коксования, позволяют осуществлять подбор условий коксования для получения кокса с планируемым комплексом свойств, что существенно снизит временные и экономические затраты на производстве;

использование **представленного** альтернативного сырья игольчатого кокса – тяжелой смолы пиролиза, расширяет сырьевую базу игольчатого кокса, что позволяет решить проблему его импортозамещения;

разработанная эмпирическая модель зависимости выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования **позволяет прогнозировать** выход и микроструктуру кокса из нефтяного сырья.

Оценка достоверности результатов исследования выявила:

для экспериментальных работ достоверность результатов исследования обеспечена применением надежных аналитических методов, стандартной измерительной аппаратуры, согласованностью полученных результатов и их сопоставлением со справочными и литературными источниками;

теоретические объяснения максимумов микроструктур коксов основаны на достоверных и проверяемых данных и в целом соответствует современным представлениям в научной литературе по теме диссертации,

идея использования повышенного давления для улучшения микроструктуры кокса базируется на критическом анализе отечественных и зарубежных литературных данных по тематике исследования, учете и обобщении опыта коксования нефтяного сырья и получения игольчатого кокса,

использованы известные подходы и соответствующие решаемым задачам методы обработки и теоретического анализа экспериментальных результатов,

установлено качественное и количественное совпадение авторских результатов с результатами по коксованию нефтяного сырья, близким рассматриваемым в работе, представленными в независимых источниках по данной тематике,

использованы современные методики сбора и анализа исходной информации, методы анализа и стандартизованные методики;

Личный вклад соискателя состоит в проведении поиска и анализе литературы по тематике работы, выполнении исследований по изучению сырья и продуктов коксования, проведению опытов коксования нефтяного сырья, разработке эмпирической модели зависимости выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования, исследовании, анализе и обобщении экспериментальных данных, подготовке публикаций. Работы выполнены автором самостоятельно.

В ходе защиты диссертации были высказаны следующие критические замечания:

1) Чем объяснить, что с ростом давления выход кокса увеличивается?

2) Почему с повышением температуры в дистилляте коксования повышается содержание алкилнафталинов?

3) В автореферате указано, что реактор охлаждался со скоростью 2,5 °C/мин. Не проверялось ли влияние скорость охлаждения на качество кокса?

4) По второй методике коксования с порционным отбором дистиллята как осуществлялось стравливание давления в автоклаве при открытом кране 4 и закрытом кране 7. Каким образом, стравливалось давление при закрытом кране?

5) Для тяжелого газойля каталитического крекинга характерно относительно высокое содержание фракции, выкипающей 350°C, относительно чего?

6) Для двух продуктов – для тяжелого газойля каталитического крекинга, для гудрона выход газа с увеличением давления возрастает, а для тяжелой смолы пиролиза падает, с чем это может быть связано?

7) Как можно объяснить получающийся максимум по микроструктуре кокса от давления? Какой механизм Вы вкладываете в данное явление?

8) Что подразумевается под выполнением условия адекватности? Что это такое?

9) Плотность была взята из справочных данных или измерялась? Если измерялась, то каким прибором?

10) Вы можете гарантировать, что те данные, которые Вы получили, можно перенести на промышленный процесс с точки зрения управления процессом? Можно ли использовать полученные уравнения регрессии для создания системы управления промышленной установкой непосредственно?

12) В Вашей новизне первое положение касается трех значений максимумов микроструктур кокса для видов сырья, с чем связано смещение максимума?

13) Можно спрогнозировать выход кокса для вида сырья, отличного от рассматриваемого в работе?

14) С какой точностью определялся выход продуктов коксования?

15) Чем можно объяснить разное количество значащих цифр в коэффициентах уравнений регрессии?

16) Как определяли микроструктуру кокса?

17) Как Вы оценивали достоверность экспериментальных данных, которые таким вот методом получаете? Как Вы оценивали погрешность?

18) На слайде 23 приведены результаты расчета по модели зависимости выхода и микроструктуры кокса от свойств сырья и давления коксования. Не было ли

проведено сравнение данные, полученных по модели, с заимствованными другими данными, насколько она адекватна?

19) Модель разработана на основе какого-то массива данных, не выполнялась её проверка дополнительно?

20) Какой диаметр автоклава, в котором проходило коксование?

21) Каким-нибудь способом оценивали температурный градиент, который возникает по периметру жидкости, поскольку температурный фактор является одним из ключевых фактором процесса?

Соискатель Лаврова А.С. согласилась с замечаниями и ответила на задаваемые ей вопросы и привела собственную аргументацию.

1) С увеличением давления всё большее количество продуктов реакций коксообразования, в том числе образующихся при крекинге легких фракций, вовлекается в процесс коксования.

2) Указано суммарное содержание алкилнафталинов, в том числе метил- и диметилнафталинов. По-видимому, данные вещества не подвергаются процессу коксования.

3) Скорость охлаждения автоклава не изменяли, таким образом, влияние скорость охлаждения реактора на качество кокса не исследовалось.

4) Продукты попадали в холодильник путем конденсации за счёт большого свободного объема холодильника.

5) Содержание фракции, выкипающей выше 350⁰С, в тяжелом газойле каталитического крекинга является большим относительно другого нефтяного сырья, которое подходит по плотности для получения игольчатого кокса. Если в гудроне такое большое содержание указанной фракции логично, поскольку это остаточное нефтяное сырье, то для дистиллятного сырья, которым является тяжелый газойль каталитического крекинга, это высокое содержание указанной фракции, это уникальное сырье, из которого получается игольчатый кокс.

6) По-видимому, это связано с тем, что олефины, образующиеся в процессе крекинга тяжелой смолы пиролиза, задерживаются в реакционной массе, полимеризуются и уходят в жидкую фазу.

7) По-видимому, данный максимальный экстремум микроструктуры для ТГКК объясняется тем, что при данном давлении создается оптимальное соотношение скоростей деалкилирования и конденсации в процессе коксования, а затем начинают преобладать реакции деалкилирования, которые разрушают формирование направленной структуры кокса. Дальнейшее ухудшение структуры кокса (выше 1,5

МПа) возможно связано с увеличением содержания олефинов в газе коксования, что свидетельствует об интенсификации процессов крекинга и повышенному коксообразованию, что способствует нарушению формирования анизотропной структуры.

Для тяжелой смолы пиролиза формированию максимальной микроструктуры способствует наличие гибридных соединений в исходной смоле и их формирование в процессе коксования. Дальнейшее ухудшение микроструктуры кокса при увеличении давления, по-видимому, может быть связано с интенсификацией процесса образования радикальных структур, что затрудняет формирование благоприятных условий получения направленной структуры кокса. Увеличение газовыделения обусловлено образованием значительного количества олефинов в газовой фазе, которые при повышении давления вступают в реакции конденсации и полимеризации, что не приводит к получению направленной структуры кокса. При давлении выше 0,8 МПа содержание олефинов в газе снижается, олефины задерживаются в коксующейся массе, где, по-видимому, подвергаются частичной полимеризации.

8) Адекватность проверялась с помощью критерия Фишера путем сопоставления его рассчитанного значения с табличным. Поскольку полученное значение значительно выше табличного, математическая модель адекватна реальному объекту.

9) Плотность измерялась ареометром.

10) Непосредственно эти данные использовать в промышленном процессе нельзя, но полученные данные позволяют сократить время проектирования, то есть найден диапазон параметров, который дальше надо исследовать.

11) Связано с природой и химическим составом сырья. Если сырье более ароматизировано, то критическая концентрация будет выше, осаждение произойдет позднее.

12) Модели отвечают на данный вопрос, если значения параметров сырья находятся в границах применимости моделей, с помощью моделей можно прогнозировать выход кокса и его микроструктуру.

13) Выход продуктов коксования определялся с точностью 0,5%, давление коксования с точностью – 1%.

14) Это коэффициенты, рассчитанные математически.

15) Микроструктура кокса определяется по ГОСТ 26132-84 путем сравнения с контрольной шкалой оценки микроструктур. Каждому снимку ставится балл, среднее арифметическое будет результирующей оценкой микроструктуры.

16) По ГОСТ погрешность считается 0,1 балл.

17) Указанная модель разработана на основе эмпирических данных.

18) Для некоторых диапазонов проверяли, соответствует.

19) Диаметр автоклава, в котором проходило коксование, 70 мм.

20) В ходе процесса коксования определялись температура стенки автоклава и температура сырья в центре по термопаре, которая располагается в кармане для термопары, с течением времени коксования (5 часов) значения указанных температур выравниваются.

Диссертация Лавровой Анны Сергеевны представляет собой законченную научно-квалификационную работу, которая соответствует критериям, установленных пп. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями).

На заседании 20 июня 2024 года диссертационный совет принял решение за новые научно обоснованные технические и технологические решения и разработки в области получения игольчатого кокса из нефтяного сырья, имеющие существенное значение для развития производства игольчатого кокса в Российской Федерации присудить Лавровой А.С. ученую степень кандидата технических наук.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 14 человек, из них 7 докторов наук по специальности 2.6.12. Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за – 11, против – нет, недействительных бюллетеней – 3.

Председатель
диссертационного совета



Мазур Андрей Семенович

Ученый секретарь
диссертационного совета

A blue ink signature is written over the text of the secretary's name.

Клементьев Василий Николаевич

20 июня 2024 года