

С Т А Н О В И Щ Е

за дисертационен труд “Нови технологични подходи за повишаване на добивите и качеството на ценни продукти от катализитичен крекинг“

представен за получаване на научната и образователна степен „доктор“
от инж. Ивелина Костова Шишкова

1. Дисертантката е завършила средно образование в техникум по индустриска химия, “акад. Н. Д. Зелински” и висше образование в Университет “проф. д-р Асен Златаров” с отличен успех. От 10 години работи в Института по нефтопреработване и нефтохимия (днес Изследователска лаборатория) към “Лукойл Нефтохим Бургас АД”. През този период е била непосредствено заета с изследвания и оценки на катализитични процеси. От скоро е ръководител на изследователска лаборатория. С тези кратки бележки искам да подчертая съществени биографични данни и да изразя задоволството си, че дисертантката има дългогодишен интерес към химията, притежава много добра основа за развитие и показва желание за развитие с амбиция за постигане на висока квалификация.

2. Представеният дисертационният труд е написан на 134 стр. Съдържа разделите Въведение, Литературен обзор, Експериментална част, Изводи, Приложение, Приноси и Литература и включва 39 фигури, 34 таблици и са цитирани 169 източника на информация по проблеми обсъждани в дисертацията. Допълнително са представени 6 публикации върху изследвания включени в дисертацията.

Дисертационният труд е посветен на изследване на фактори влияещи на качеството на продуктите и на оптимизацията на производството катализитичен крекинг на вакуумен газъл. Изследванията са изключително актуални и изискват комплексен подход. Крайната цел е създаване на математически модел, който да улесни оптимизирането на процеса като се отчита качеството на сировината. Оптимизирането на което и да е производство в нефтопреработването е сложна задача и за изясняване на проблема дисертантката е направила задълбочен преглед на съществуващата литература.

В литературния обзор (Глава II) са изложени подробно механизмите на реакциите имащи място при крекинга на нефтопродукти. Значително внимание е отделено на видовете катализатори използвани в процесите на катализитичен крекинг, ролята на компонентите на катализаторите както в механизмите на процесите на катализитичен крекинг така и за формиране на разнообразието от продукти на конкретна промишлена инсталация, значението им за разширяване на сировинната база на процеса, спазване изискванията на стандартите и не на последно място и финансовия интерес на производителя. Анализирани са съществуващите познания за влиянието на химическата природа на сировините върху процесите на крекинг, направена е оценка на значението на съдържанието на арени и азотсъдържащи съединения за механизма на процесите и качествата на получените крекинг-продукти. Дискутирани и оценени са съществуващи математически модели за предсказване на добива на крайни продукти при катализитичен крекинг в зависимост от определени качества на сировините. Отделено е внимание и на проблемите с разширяване на сировинната база за катализитичния крекинг на газъл и съответно трудностите и неизвестностите в предсказването на качествата на продуктите. Специално внимание при преценката е отделено на приложимостта на моделите за експресно определяне на продуктовия състав на процеса и съответно на рентабилността. Задълбочено и критично са оценени методите за изследване на процесите, методиката на експеримента и обработка на резултатите и ролята на конкретни технологични фактори (температура на реактора, степен на конверсия, съотношение катализатор:сировина, температура на сировината, коксообразуване) при провеждане на изследвания с лабораторна апаратура и в реална производствена инсталация тип кипящ слой

за оптимизация на производствения процес отчитайки както качеството на продуктите така и рентабилността.

От направения обзор на литературата логично следват поставените пред дисертацията цели, задачи и обхват на изследванията, които оценявам като обосновани. Решаването им представлява определен принос както от научна, така и от практическа гледна точка.

В първите две части от Експерименталната част (Глави III.1.1 и III.1.2) дисертантката е представила методиката за отстраняване на азотните съединения от сировината, значението на които за процеса и качеството на продуктите е от значение вече обосновано в литературния обзор. Представени са двете лабораторни инсталации в които са проведени експериментите, описани са методите на анализ на сировините и продуктите, катализатора използван в експериментите, представено е описание и на промишлената инсталация за катализичен крекинг макар и като приложение в дисертацията.

В глава III.2.1. са представени резултатите от проведените изследвания на влиянието на качествата на основната група сировини (дестилатни газьоли) върху добива и качествата на продуктите. Същественият резултат е установена зависимост на опитно подбран показател като „оптимална конверсия“ от съдържание на водород в сировината. Установената корелация е по-добра от друга, при която оптималната конверсия се разглежда в зависимост от качество на сировините изразено чрез съдържанието на алкани + циклоалкани + моноциклини арени. Използването на показателя „оптимална конверсия“ е дало възможност за извеждане на корелации, с които може да се предскажат добивите на продукти от катализичния крекинг. Дисертантката коректно отбелязва, че намерените корелации не могат с достатъчна сигурност да предскажат съществения показател октаново число на получния бензин. Резултатът е обясним и приемлив като се знае, че груповия и особено въглеводородния състав на сировините варира в доста широки граници. В дискусията на резултатите дисертантката показва задълбочени познания по механизма на процесите.

В Глава III.2.2. са представени резултатите от изследванията с вторични газьолни фракции. И в тези изследвания е потвърдено същественото значение на съдържанието на водород в сировината и реактивоспособността му за оптималната конверсия. Намерената зависимост между съдържание на водород и оптимална конверсия е различна при този тип сировини и успешно е демонстрирано използването ѝ за предсказване на продуктовия състав. Необяснимо е защо цитираната публикация свързана с този принос [153] не е включена в списъка и представена от дисертантката.

Глави III.3.1, III.3.2. са посветени на изследвания за влиянието на хидроочистването на сировината и технологичните параметри при катализичен крекинг върху добива и продуктовия състав. Изследването е проведено в реално действаща производствената инсталация и е съпоставено с резултатите от лабораторна инсталация. Тези изследвания представляват принос към изясняване на влиянието на азот- и сяра-съдържащи съединения и на видовете аренови въглеводороди в сировината върху процеса на катализичен крекинг и възможностите за управление на процеса за постигане на определени производствени показатели. Смяtam, че получените резултати са определено добро постижение тъй като данните са от изследвания в различни по принцип на действие реактори, а са добре известни проблемите при съпоставяне на резултати и пренасяне на лабораторни технологии в практическа инсталация.

В глава III.3. е представено изследване на влиянието на Арошифт процес на обработка на сировината за катализичен крекинг върху добивите и продуктовия състав. Макар и експерименталните резултати да са получени в друга лаборатория, участието на дисертантката в оценката и обработката на данните, обсъждането на резултатите и изводите от изследването показват добра теоретична подготовка и познания по механизма на процесите. Получените резултати показват благоприятен ефект при използване на Арошифт процес преди катализичен крекинг за постигане на добри икономически показатели.

В глава III.4. са представени резултатите от изследване на продуктовия състав при различни степени на конверсия в каталитичен крекинг на сировини с различно съдържание на арени с цел изясняване механизма на образуване на различните видове въглеводороди и на ролята им за груповия и въглеводородния състав на продуктите. Показано е, че при високи степени на конверсия относителният дял на реакциите на водороден трансфер е по-висок, респективно съдържанието на арени нараства.

В глава III.5. е представено изследване на влиянието на базичните азотни съединения в сировината за каталитичен крекинг. Получените резултати са обобщени до заключението, че отстраняването на базичния азот в сировината допринася за повищена селективност на катализатора по бензин, води до нарастване на добивите на арени и циклични алкани и намаляване на добивите на алкани и алкени в резултат на по-високия относителен дял на реакциите на циклизация.

Глава III.6. включва резултатите от изследване на влиянието на технологични параметри, вида и свойствата на катализаторите върху добива и качеството на продуктите в промишлена инсталация за каталитичен крекинг. Оценявам високо тази част от дисертационния труд тъй като са изключително трудни за провеждане и рядко документирани и открито разпространявани резултатите от изследвания в реални производствени инсталации. В първата част на изследването е направен опит за анализ на действието на различните катализатори върху една сировина въз основа на разполагаемите от дисертантката данни за част от свойствата на катализаторите. Както е представено изследването има ограничена стойност поради непълнота в характеристиките на катализаторите. От гледна точка на сложните механизми на процесите при каталитичния крекинг за задоволително обяснение на резултатите за продуктовия състав и качество на продуктите, даже при спазеното изискване за работа с един тип сировина, се изискват много повече данни за катализаторите. Въпреки това, проведеното изследване може да служи за ориентир при подбор на катализатори за промишлената инсталация. Във втората част е направен опит за анализ на влиянието на технологичните параметри. Приведените данни в Табл. 27, обаче, не дават основание за пълноценна дискусия и безспорни изводи, тъй като се разглеждат резултати от измененията на десет параметри в три експеримента. Избраните промени в параметрите не са систематични, а всеки от параметрите има съществено значение за механизма на процесите. В последната част от тази глава е направен анализ на влиянието на температурата в реактора при работата на промишлената инсталация. Както споменах по-горе и в този случай дискусията и направените изводи имат ограничена стойност поради същите особености – ограничен брой експерименти (2) при промяна на много параметри (поне 5). Независимо от тези уговорки смяtam, че тази част от дисертацията показва способност на дисертантката да пренася успешно теоретични знания и опит от лабораторни изследвания при оценка на работата и вземане на решения за управление на производствени инсталации.

3. Обобщените изводи от проведените изследвания логически произтичат и са обосновани от получените резултати. Съгласен съм в по-голямата част от формулираните от дисертантката приноси на изследванията. Приносите на дисертацията са както в научната така и в практическата област на нефтохимията и нефтопреработката. При това като особен принос разглеждам намирането на условия за провеждане на експериментите, които позволяват успешното съпоставянето на резултатите от лабораторна инсталация и реална производствена инсталация за каталитичен крекинг.

4. Дисертантката е представила 6 публикации с резултати получени при разработване на дисертацията. Три са на руски и три на английски език в 5renomирани международни списания с импакт фактор (НПНХ-2, ХТМ, Ind. Eng. Chem. Res., Oxid. Commun., Erdöl Erdgas Kohle).

5. Независимо от високата ми оценка на дисертационния тред имам някои критични бележки и коментари:

- Пропуск в литературния обзор е, че се дискутират изследвания в пилотни инсталации, но не са посочени литературните източници (стр. 36, параграф 3).

- Като съществен параметър при оценката на технологичните процеси в дисертационния труд се използва „оптимална конверсия“ като изрично е посочено, че това е конверсията при „оптималния (максимален) добив на бензин“. В последния израз определението „оптималния“ е неподходящо т.к. не е синоним на „максимален“. За избягване на недоразумения и за точност би следвало в текста на дисертацията (особено в гл. III.2. и III.3. да се замени „конверсия“ с „оптимална конверсия“ (напр. на Фиг. 6, 7 и 8 по ординатата следва да се постави величината „оптимална МАТ конверсия“. Съответно, в Таблица 8 на стр. 54 навсякъде „конверсия“ би трябвало да се замени с „оптимална конверсия“). В гл. III.4. и по-нататък във фигурите величината е „конверсия“. От литературния обзор не става ясно дали (и кога) в зависимостите и моделите предлагани от различните автори за определяне на конверсията също се има предвид „оптимална конверсия“ измерена при „максимален добив на бензин“?

- Не виждам какви са аргументите за заключението на стр. 66 при обсъждане на резултатите от анализа на продуктите: „Тези данни предполагат, че бромното число на крекинг-бензина е по-точен индикатор за съдържанието на алкени от метод ASTM D1319 и газ-хроматографския метод за анализ на крекинг-бензин.“ Възможно ли е заключението да е вследствие недостатък в използваната програма при газ-хроматографския анализ или в условията на анализа (констатиран е висок процент неидентифицирани компоненти)?

- Не е посочено дали използваният катализатор при изследванията описани в глава III (сътв. Таблица 2, 7, 12, 18 и 21) е един и същ, но използван след различен период от експлоатация, т.е. дали е спазено условието за използване на един същ катализатор при всички изследвания (стр. 40, р. 1). Също така не е описано как е анализиран катализатора или в таблиците са посочени данни от производителя.

- По-правилно би било в текста представящ резултатите от Табл. 8 да се посочи, че за предсказването на оптималната конверсия за сировина от вторичен газъл са използвани получените зависимости за двата вида сировини – първичен и вторичен газъл. Препратката към публикация съдържаща резултата изложен в предходната глава не е подходящо.

- Не е ясно как са получени резултатите отразени на фиг. 12. Също така надписът под фигурата е неясен и се различава от описанietо в текста.

- Не са изчистени напълно изрази от професионалния жаргон като „лабораторни крекинг експерименти“, „крекинг експерименти в лабораторна инсталация“ вм. „експерименти в лабораторна инсталация за катализитичен крекинг“ и др. подобни.

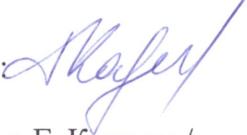
- Смяtam, че формулировката на извод 3 не е добре редактирана. Съществуващите модели са достъпни, а в литературния обзор правилно е констатирано, че почти всички или изискват продължителни и трудоемки анализи на качествата на сировините или не са приложими за по-широк набор от видове нефт и съответно вакуумни газъли в широк диапазон на конверсия на сировината в промишлена инсталация.

- Смяtam, че текстът описващ първия принос не е прецизно редактиран, като не е подчертано новото, което включва корелирането на параметъра „оптимална конверсия“. Съществува тавтология във второто изречение. Вторият принос също така можеше да е по-добре формулиран като се подчертава, че за и вторични фракции е намерена зависимост на „оптималната конверсия“ от съдържанието на водород, но тя е различна от тази за сировините от прякодестилатни вакуумни газъли.

6. Личните ми впечатления от дисертантката са епизодични от представяне пред Националната конференция по химия 2011 г. и от дискусията при представяне на дисертационния труд пред Катедрения съвет. От тези, макар и кратки, дискусии мога да определя дисертантката като висококвалифициран специалист, добре запознат с проблемите на конкретния производствен процес, способен да провежда научни изследвания.

7. Дисертационният труд и преставените допълнително документи отговарят напълно на изискванията на ЗРАС и Правилника на ХТМУ. Смятам, че дисертантката напълно е овладяла методите за научно изследване в областта в която е дисертационния труд. Способна е да оцени задълбочено и критично съществуващите знания и проблемите, върху които предстои да работи. Овладяла е необходимия математически апарат и експериментална техника за изследване, показва добро познаване и способност за оценка на технологии и параметри на управление на реални производствени инсталации, на икономически параметри и критерии. Оценявам положително и високо дисертационния труд и предлагам научното жури да присъди на дисертантката Ивелина Костова Шишкова научната и образователна степен „доктор“.

София, 19.09.2011 г.

Член на жури: 
/доц. д-р Г. Кадинов/