

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационна работа на тема „ Възможности за десулфуриране и деароматизация на дизелови фракции с различен химически състав чрез алтернативни методи”, представена от Весислава Бориславова Тотева за придобиване на образователна и научна степен „ доктор” по научна специалност 02.10.23. „ Технология на природните и синтетични горива”

Рецензент: доц.д-р Кирил Станулов, ХТМУ

Весислава Тотева завършва висшето си образование с отличен успех като магистър – инженер в ХТМУ през 1995 г. по специалност „ Технология на органичния синтез и горивата”, направление „ Горива”. След успешно издържан конкурс през 1999 г. тя е назначена за редовен асистент към същото направление, от 2004 г. е старши асистент, а в момента е на длъжност асистент, съгласно Закона за развитие на академичния състав. През 1998 г. специализира в Минна академия Фрайберг, Германия, владее немски, руски и английски на работно ниво. Процедурата и за защита като свободен докторант е открита с решение на разширен катедрен съвет на катедра „ Органичен синтез и горива” от 14.12.2010 г. и решение на факултетния съвет на Факултета по химични технологии от 31.03.2011 г.

Дисертационният труд на ас. Тотева е написан на 130 страници, в т.ч. 21 таблици и 32 фигури. Изложението е структурирано по възприетия начин с въведение, литературен обзор (34 стр.), експериментална част (65 стр.), изводи и литературен преглед. Цитирани са 114 литературни източника, в т.ч. научни, публикации, стандарти, патенти и други издания. Допълнително към работата са включени 3 приложения.

Темата на дисертацията е в областта на дизеловите горива и по конкретно в изследване на алтернативни възможности за тяхното десулфуриране и деароматизация. Необходимостта от търсене на такива възможности се налага поради увеличаващата се преработка на високосернисти видове нефт и потребността от екологични дизелови горива с ултраниско съдържание на сяра. В тази връзка съчетаването на скъпите конвенционални хидропроцеси с екстракционни, окислителни, адсорбционни и други технологии е актуално и иновативно направление в технологията на горивата. Влиянието на състава на горивата, вида и количеството на серните съединения върху степента на тяхното почистване

чрез алтернативни технологии са основни цели в дисертацията, които са в унисон с тенденциите на съвременната нефтопреработка.

В литературния обзор, ас. Тотева обобщава данни за химическият и компонентен състав на среднодестилатните дизелови фракции, получени от различни суровини и процеси, влиянието им върху функционалните и екологични свойства на горивата. Отбелязва се високото съдържание на арени и алкени в каталитичните газьоли, съдържанието на сяра в тях, необходимостта от дълбоко десулфуриране за отстраняване на значителна част от трудните за хидриране производни на бензотиофена и съответната тенденция към увеличаване на капиталовложенията за дълбочинни процеси. В подходящ обем са отразени видовете серни съединения и арени в нефта и конкретно в среднодестилатните фракции. Посочено е, че от многообразието на серните съединения най-разпространени и най-трудни за очистване от производните на тиофена са бензотиофените и дибензотиофените, които в съчетание с бициклични и полиарени в дизеловите фракции силно затрудняват и оскъпяват отстраняването им с конвенционални хидропроцеси. При това нарастват потребностите от нови катализатори с висока селективност и активност, променят се технологичните параметри като повишаване на парциалното налягане на водорода, намаляване на обемната скорост, увеличение на температурата и др. фактори.

Като алтернатива на водородните технологии за очистване на дизеловите горива, дисертантката анализира състоянието и перспективите в приложението на процеси без водород, високо налягане и скъпи катализатори. Тук добре аргументирани са предимствата на екстракционните технологии с полярни екстрагенти (ацетон, ацетонитрил, диметилформамид и др.), техни смеси с нискомолекулни въглеводороди (пентан, хексан и др.). Коментирани са параметри на екстракцията като кратност на разтворителя, време и температури на екстракцията, регулиране на разтваряща способност и селективност на системата с антиразтворители и др. фактори. Редуцирането на сярата чрез окислително десулфуриране на дизелови фракции е подробно анализирано от докторантката, като е показан химизма на процеса, видовете окислителни системи, технологичните фактори и приложението на процеса. Посочени са предимства на окислителни системи от водороден пероксид и катализатор нискомолекулни органични киселини (мравчена и оцетна), както и ефективността от комбинирането на окислението селективна

екстракция. Значително внимание в обзора е отделено на методите за анализ и идентификация на арени и серни съединения в дизеловите горива. Отбелязват се големите възможности на инструменталните анализи с високоефективна течна хроматография, ЯМР, ИЧ – спектроскопия, масспектрометрия, както и комбинации от тези методи.

Като цяло, литературният обзор на работата е аналитичен, достатъчно задълбочен и добре обосновава целите и задачите на дисертацията. В обобщенията си ас. Тотева е използвала специализирана литература, от която над 50% е публикувана в периода 2000-2010 г., което е показателно за високата и осведоменост по изследваната тематика. Значителна част от тези източници са водещи в областта на горивата и нефтената технология, като Fuel, XTТМ, Erdol Erdgas Kohle и др.

Експерименталната част на дисертацията обхваща 3 раздела. В първия раздел са посочени произхода и физикохимичната характеристика на изследваните фракции, в т.ч. каталитичен газьол с интервал на кипене 185 – 330°C (КГ), фракция каталитичен газьол 160 – 262°C (фр. КГ), дестилатна дизелова фракция 176 – 420°C (ДДФ), хидроочистнен каталитичен газьол (ХОКГ) и хидроочистена дестилатна дизелова фракция (ХОДФ). Намирам подбора на тези фракции за уместен, а изследваните показатели са определящи и представителни за целта на изследването (табл.5). Чрез адсорбционно разделяне на фракциите (КГ, фр.КГ и ДДФ) са получени ароматно-серни концентрати, чиито химичен състав е определен с помощта на газова хроматография и масспектрометрия (табл.6 и 7). Резултатите от изследването на концентратите са впечатляващи и се изразяват в идентифицирането на общо 474 съединения, в т.ч. алкилни производни на моно-, би и полиарени, бензотиофен, дибензотиофени и техни алкилзаместени структури. Това изследване има съществен научен принос, защото потвърждава наличието на типични аренови и хетероатомни структури в каталитичния газьол, допълва и обогатява с нови данни химията на среднодестилатните фракции от нефт тип Урал. Тези данни се изразяват в установеното съдържание на проблемните при хидрирането екранирани бензотифени, преобладаващото им участие в дестилатната фракция и високоароматния характер на каталитичния газьол.

Вторият раздел на експерименталната част обхваща изследванията на докторантката върху почистването на фракциите КГ, ФКГ и ДДФ чрез екстракция със селективни разтворители (ацетонитрил, морфолин,

диметлформамид, диетиленгликол и смеси на диетиленгликола с ϵ -капролактam или морфолин. Изследвана е степента на десулфуриране и деароматизация на фракциите в зависимост от съотношението разтворител/ суровина (от 1:1 до 5:1) при температури, съответстващи на критичните за разтваряне на фракциите. Ефективността на очистката е оценявана по съдържанието на сяра и коефициента на рефракция на рафинатите (табл.9, фиг.5). Докторантката установява, че независимо от различния състав на фракциите най-висока обезсярваща способност от разтворителите има ДМФ, като най-висок ефект се постига при дестилатната фракция, която има най-много сяра. С това тя потвърждава установената и от други автори зависимост между по-високата степен на обезсярване и високото съдържание на сяра в изходния продукт. Такава зависимост не е констатирана при деароматизацията на фракциите, която зависи не толкова от количеството арени, а от техния вид.

В изследваната си ас.Тотева стига до извода, че екстракционните системи не са достатъчно ефективни за постигане на ултраниски нива на сярата в дизеловите фракции (под 10 ppm). Такава възможност тя установява за смес от хидрогенизати на КГ (20%) и ДДФ (80%), която след екстракция с ДМФ е със сяра 10 ppm. Оценявам този резултат като научно-приложен принос, който разкрива възможности за приложение на екстракционните технологии в доочистни процеси за производство на дизелови горива (табл.10).

Степента на деароматизация на фракциите ДДФ и КГ и техни екстракти с ДМФ и АЦН е изследвана с протонна и ^{13}C ЯМР спектроскопия. Чрез тези методи докторантката определя структурните характеристики на пробите (табл.11) и по изчислената им ароматност убедително доказва възможността за използване само на протонния анализ, като по-бърз и приложим за целите на изследването. Този аналитичен подход и позволява да установи важни зависимости за дълбочината на деароматизацията и обезсярването на КГ, а именно: с увеличаване кратността на разтворителите (АЦН и ДМФ) степента на очистиането на арените и сярата в газьола се подобрява, а с добавка на вода към разтворителите се влошава (фиг.6,7,9,11); участието на вода в разтворителите увеличава добива на рафинат, но влошава качеството му, защото сярате и арените в него нарастват (фиг.8,10). Използването на ЯМР спектроскопията при установяването на тези тенденции е значим аналитичен принос за оценяване дълбочината на очистиането при

алтернативните технологии и би могъл да намери приложение и при конвенционалните хидропроцеси в технологията на дизеловите горива.

Комплексното влияние върху целевите параметри на екстракцията (сяра в рафинатите, добив на рафинати, коефициент на рефракция) ас. Тотева установява с помощта на регресионен анализ. Чрез изведените математични модели за ФКГ и КГ тя доказва, че най-голямо влияние върху тези параметри оказва съотношението между разтворителя и суровината. Намерени са и оптимални решения за минимално съдържание на сяра в рафинатите при подбрани стойности на управляващите фактори (време на разбъркване, кратност на разтворителя и съдържание на вода в него) и ограничения в целевите параметри (табл.17 и 18).

В глава III докторантката изследва възможности за отстраняване на серни съединения чрез окислително десулфуриране с водороден пероксид и катализатори оцетна и сярна киселини. Обекти на изследването са каталитичен газобол и моделна смес, съдържаща общо 3,3 % бензотиофен и негови производни. За премахване на продуктите от окислението е използвана екстракция с разтворители (ацетонитрил и диметилформамид). Степента на окисление и състава на оксидатите и рафинатите при процесите е определян чрез ГХ, ФТ-ИЧ спектроскопия и ГХ-МС. При окислението на моделната смес ас.Тотева убедително доказва трансформацията на бензотиофените в съответни сулфони и масспектрално да ги идентифицира(фиг.18,21,22,23,24). Чрез екстракция на оксидата с ДМФ, тя установява по-високата ефективност на двустепенното почистване на бензотиофените, което за 4,6-ДМДБТ достига 94% (табл.20, фиг.28). Получените резултати за каталитичния газбол потвърждават тези констатации и показват целесъобразността от съчетаното използване на окислителното десулфуриране и екстракцията с разтворители при очистката на фракциите (табл.21, фиг.32). В друго изследване, докторантката установява възможност за оползотворяване на екстрактите от селективното почистване на каталитичния газбол като разтворител на битуми, което разширява приносите на дисертацията (Приложение 3).

При написването на дисертацията са допуснати някои неточности, напр. в температурата на течливост (стр.17), повторения (стр.56), термини (стр.64). На някои места съотношението разтворител/суровина е дадено обратно (фиг.6-8), стр.70. В извод 3.2 по-високата степен на обезсяряване е при двустепенната очистка, съгласно данните от табл..21. Тези забележки

имат редакционен характер, касаят оформянето на работата и не променят отличното ми впечатление от нея.

Авторефератът отразява достатъчно пълно резултатите от изследванията и направените изводи. При окончателното му оформяне препоръчвам направените по-горе забележки да бъдат взети под внимание.

По дисертацията са публикувани 3 работи – 2 в списания с импакт фактор (Fuel Processing Technology, 2009 и Oxid.Commun, 2010) и 1 в Journal of UCTM, 2007. По работите са отбелязани 3 цитата. Изнесени са 2 доклада на конференции (Пета национална конференция по химия, София, 2004 и Международна научна конференция 60-години катедра Физикохимия, ХТМУ, 2007), представени са 7 постера на научни сесии на ХТМУ, международни и национални конференции. Публикациите в списанията с висок рейтинг, както и цялостната продукция по дисертацията на ас. Тотева показват високия научен интерес към нейните резултати и тяхната актуалност.

Познавам лично Весислава Тотева като студентка в катедрата, по – късно моя дипломантка, а впоследствие и като асистент. Приятно съм впечатлен от нейната преподавателска дейност като ръководител на упражненията и семинарните занятия в областта на нефтената технология, които тя провежда с ерудиция и компетентност. Съчетаването на учебната ѝ работа с научните изследвания е показателно за успешното и развитие в бъдеще.

Заключение: Представеният ми за рецензия дисертационен труд представлява ситено и задълбочено изследване на възможностите за десулфуриране и деароматизация на дизелови фракции чрез иновативни подходи. С помощта на съвременни хроматографски, спектрални и резонансни методи са получени нови данни за химическия състав на серните и ароматни съединения на фракциите и степента на очитването им с екстракционн, окислителни и комбинирани методи. Тези констатации, както и изтъкнатите в рецензията приноси на дисертацията ми дават основание убедено да предложа на почитаемото научно жури да присъди на инж. Весислава Бориславова Тотева образователната и научна степен „ доктор”.

София, май, 2011 г.

Рецензент:

