

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертация на тема: „Възможности за десулфуриране и деароматизация на дизелови фракции с различен химичен състав чрез алтернативни методи”,

представена от

Весислава Бориславова Тотева, за придобиване на образователна и научна степен „доктор”, по научна специалност: Технология на природните и синтетични горива шифър 02.10.23

Рецензент: доц. дтн Дичо Стоянов Стратиев – Главен технолог на „ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС” АД

Весислава Бориславова Тотева е родена на 03.10.1971г. в град Плевен. През 1995г. се дипломира като инженер-химик в ХТМУ-София с много добър успех, магистърска степен, специалност „Технология на органичния синтез и горивата”. За периода 1999-2004г. Весислава Тотева заема длъжността асистент, от 2004г е старши асистент, и от 2010г. асистент в ХТМУ-София. През 1998г. специализира в Минна академия във Фрайберг, Германия. Весислава Тотева владее три чужди езика: английски, немски и руски. Тя е ръководител на 13 дипломанта и консултант на 9 магистърски дипломни работи. Научната ѝ дейност е документирана в 3 статии, 2 от които са в списания с импакт-фактор, 3 доклада и 7 постера.

Биографичните данни на Весислава Тотева показват нейното израстване като научен работник и специалист в областта на науката за нефта и неговото преработване.

Представеният дисертационен труд е написан на 130 страници, от които на 8 страници е списъкът на ползваната литература. Текстът е напечатан на страници от 30 реда. Цитирани са 114 литературни източници, като 56 % от тях са след 2000 год., а 25 % след 2005 год.

Литературният обзор е написан на 41 страници. Той обхваща следните раздели:

1. Състав на дизеловите горива и съвременни изисквания към качеството.
2. Видове серни съединения и арени в нефта и средно дестилатни нефтени фракции.
3. Хидродесулфуриране и алтернативни методи за намаляване съдържанието на серни съединения и арени в дизелови фракции.
4. Инструментални методи за анализ на арени и серни съединения в нефта и нефтени фракции.

За мен беше удоволствие да прочета литературния обзор на дисертационния труд, тъй като той представлява един задълбочен

съвременен анализ и обобщение на изследванията, провеждани в световен мащаб върху технологиите за производството на екологически благоприятни дизелови горива. На базата на задълбочения анализ, извършен в литературния обзор Весислава Тотева компетентно е заключила, че в литературата липсва достатъчно информация за връзката между природата на средно дестилатните фракции и методите за очистване при производството на съвременни екологически благоприятни горива. В резултат на този извод тя формулира основните цели на дисертационния труд: изследване на химичния състав на дизелови фракции и изучаване на вида и количеството на серните съединения и арените в тях върху десулфуриране и деароматизацията им при използване на алтернативни на хидродесулфурирането методи.

Литературният обзор показва широки и задълбочени знания на Весислава Тотева за основните процеси, използвани за преработване на средно дестилатните фракции и получаването на екологически благоприятни дизелови горива.

Експериментална част.

Експерименталните изследвания са проведени в следните насоки:

1. Охарактеризиране на дизелови фракции.

1.1. Охарактеризирани са по физико-химични показатели 5 средно дестилатни фракции, имащи различна природа: лек каталитичен газьол от каталитичен крекинг (означен в дисертационния труд като фракция каталитичен газьол – фр. 160-262), тежък каталитичен газьол от каталитичен крекинг (означен в дисертационния труд като каталитичен газьол – фр. 185-330), дестилатна дизелова фракция, хидроочистен каталитичен газьол и хидроочистена дестилатна фракция.

1.2. Химичен състав на ароматно-серни концентрати от адсорбционно разделяне с алуминиев оксид на каталитичния газьол, фракцията каталитичен газьол и дестилатната дизелова фракция. Изключително ценна информация, отнасяща се до компонентния състав на ароматно-серните концентрати е представена в тази част на дисертационния труд. Доказването на наличие не само на серни и азотни компоненти в ароматните концентрати, което е известно, но и на кислородсъдържащи съединения като киселини, алдехиди и кетони е от изключително значение за практиката. Изследваните дизелови фракции се използват като компоненти за производството на дизелови горива и са предмет на следваща обработка. Знанието за наличието на тези компоненти (алдехиди, кетони и киселини) може да даде обяснение на редица явления, наблюдавани в процеса на получаване на екологически благоприятни горива в промишлени условия. Смятам, че установяване на наличие на бензоена киселина, хексанол, ацеталдехид, циклохексанон и др. кислородсъдържащи съединения в лекия и тежкия каталитичен газьол от

каталитичен крекинг представлява практически принос на дисертационния труд за намирането на решения при следващо третиране на продуктите от каталитичен крекинг в промишлените инсталации на един нефтопреработвателен и нефтохимически завод.

2. Екстракционно почистване на дизелови фракции със селективни разтворители. Изследвана е възможността чрез екстракционно десулфуриране и деароматизация да се редуцира съдържанието на серни съединения и аренови въглеводороди в лекия и тежкия каталитичен газьол от каталитичен крекинг, хидроочистена и нехидроочистена дизелови фракции. Установено е, че от използваните в настоящата работа разтворители диметилформамидът е най-ефективен по отношение на обезсерване на всички изследвани дизелови фракции. Екстракционното почистване на дизелови фракции с високо съдържание на сяра и арени не може да замени методите на хидроочистване, но би могло да се прилага след хидродесулфуриране и хидродеароматизация. Екстракционното почистване на дизелови фракции може да се използва като съпътстващи на хидродесулфурирането методи. ¹H ЯМР спектрален анализ може да се използва като оценка за степента на деароматизация, което определено може да се счита за принос на дисертанта към намиране на ефективен аналитичен метод за управление на процеса на деароматизация. По мое мнение този способ може да се прилага не само към процесите на екстрактивна деароматизация, но и към останалите процеси за деароматизация като хидродеароматизация.

3. Окислително десулфуриране на моделна смес и каталитичен газьол. Установено е, че при комбиниране на окисление и екстракция с диметилформамид на моделната смес и на каталитичния газьол от каталитичен крекинг се извлича 94% от трудно отстранимия чрез хидроочистване 4,6-диметилдобензотиофен. Комбинирането на окисление и екстракция позволява постигане на по-високи степени на почистване на серни съединения в сравнение само с екстракция.

В дисертационния труд са представени резултати по математично моделиране чрез използване на методите на регресионния анализ на процесите на екстракционно десулфуриране. Въз основа на получените регресионни модели и чрез използване на генетичен алгоритъм за оптимизация са намерени оптималните условия за провеждане на процесите.

По дисертацията са публикувани 3 статии. Две от тях са отпечатани в авторитетни списания с импакт-фактор като: Fuel Processing Technology и Oxidation Communications. Една статия е публикувана в Journal of UCTM. Показател за високата научна стойност на тези публикации е факта, че те са цитирани в статии, публикувани във високо реномираните списания Energy & Fuels на най-голямата научна

организаци в света - American Chemical Society, Journal of Applied Science Research и Fuel Processing Technology на издателство Elsevier.

По работата имам незначителни забележки.

В съдържанието се използват съкращения като ХДС, ОДС и други, които предхождат списъка на използваните съкращения. В работата се срещат съкращения, които не са достатъчно ясни. Например на страница 50 е използвано съкращението КТР, което не е обозначено в списъка на използваните съкращения. Вероятно става въпрос за критична температура на разтваряне. На страница 5 е записано, че ограничението за съдържание на сяра в дизеловите горива от 10 ppm влиза в сила в Република България от 01.01.2010г. Съгласно директива на Европейския Съюз (ЕС) 2003/17/ЕС в страните членки на ЕС е задължително производството и разпространението на дизелови горива със съдържание на сяра до 10 ppm от 01.01.2009г. Република България стана член на ЕС от 2007г., поради което дизеловите горива, произвеждани в България за транспортни цели трябваше да съдържат не повече от 10 ppm сяра от 01.01.2009г.

На страница 71, където е посочен алгоритъма за проверка на адекватността на изведения регресионен модел е пропуснато да се покаже формулата за изчисляване на оценката на остатъчната дисперсия, която се използва за изчисляване критерия на Фишер. В извод 3.2. на страница 106 е допусната печатна грешка като е записано, че чрез комбиниране на окисление и екстракция на КГ с АЦН и ДМФ се постига по-висока степен на почистване от серни съединения (63.5% за АЦН и 77.8% за ДМФ) в сравнение само с екстракция (съответно 84.1% и 88.7%). Би трябвало степените в скобите да бъдат разменени, тъй като комбинираното почистване демонстрира по-висока степен на отстраняване на сярата.

Не познавам лично докторантката Весислава Тотева, но представеният от нея дисертационен труд показва задълбочени познания и владение на съвременните методи за научно-приложни изследвания в областта на нефта и неговото преработване. Получените резултати несъмнено ще намерят приложение в съвременното нефтопреработване, тъй като предлагат нестандартни решения за охарактеризиране на средно дестилатните нефтени фракции и също така могат да бъдат използвани в рафинерии, където има дефицит на водород.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Докторантката е извършила задълбочени изследвания върху десулфуриране и деароматизация на дизелови фракции с различен химичен състав чрез алтернативни методи за производството на дизелови горива с

ниско и ултраниско съдържание на сярата. Дисертационният труд и съпътстващите го публикации, както и цитирането им от други автори ми дават основание да препоръчам на научното жури да присъди научната и образователна степен „доктор” на инженер Весислава Бориславова Тотева.

Рецензент:



(доц. д-р Дичо Стоянов Стратиев)