

СТ А Н О В И Щ Е

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

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

Научен ръководител: доц. д-р Дичо Стоянов Стратиев – Главен технолог на
„ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС“ АД

Ивелина Костова Шишкова е родена на 28.09.1974г. в гр.Бургас. През 1998г. се дипломира като инженер-химик в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ Бургас със среден успех от курса на обучение отличен успех 5.71, оценка от защитата на дипломната работа отличен 6.0. Тя придобива магистърска степен по специалността „Химични технологии“, специализация „Технология на органичния синтез“. Нейният трудов път започва от януари 2002г., когато е назначена като технолог в Научна лаборатория „Нефтепреработване“ в Института по Нефтепреработване и Нефтохимия на „ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС“ АД. През януари 2004г. след спечелен конкурс тя е назначена като научен сътрудник III степен в Научна Лаборатория „Катализ“ в Института по Нефтепреработване и Нефтохимия на „ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС“ АД. В следствие на постигнатите от нея високи резултати в научно-приложната дейност от април 2010г. тя е назначена като ръководител на „Изследователска Лаборатория“, наследник на Института по Нефтепреработване и Нефтохимия на „ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС“ АД (ЛНХБ). Резултатите от нейната научно-приложната дейност са документирани в 23 научно-технически статии, публикувани в специализирани издания от Русия, САЩ и Европейския съюз. Атестат за актуалността на нейните публикувани изследвания е факта, че досега са забелязани 16 цитата в работите на изследователи от целия свят.

Биографичните данни на Ивелина Шишкова показват нейното израстване като научен работник и специалист в областта на науката за нефта и неговото преработване, а също така и като ръководител, който организира научно-изследователската дейност в „ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС“ АД.

Представеният дисертационен труд е написан на 124 страници, от които на 8 страници е списъкът на ползваната литература. Цитирани са 169 литературни източници, като 33 % от тях са след 2000 год., а 16 % след 2006 год.

Литературният обзор е написан на 37 страници. Той обхваща следните раздели:

1. Химия и реакционен механизъм на каталитичния крекинг.
2. Каталитичен крекинг на вакуумен газьол.
3. Промислени катализатори за каталитичен крекинг.
4. Влияние на свойствата на суровината върху разпределението и качеството на продуктите при каталитичен крекинг
5. Топлинен баланс на промишлена инсталация за каталитичен крекинг и влияние на технологичните параметри на промишлената инсталация върху разпределението и качеството на продуктите при каталитичен крекинг.

Литературният обзор представя изчерпателно химията на каталитичния крекинг на тежки нефтени фракции. Направен е задълбочен анализ на развитието на технологиите за производство на промишлени катализатори и е очертана тенденцията

към търсенето на високо активни и стабилни катализатори, които да са в състояние да подлагат ефективно на крекинг не само конвенционални вакуумни газьоли, но и такива, които имат високо съдържание на инхибитори като базични азотни компоненти и тежки метали като никел и ванадий. Също така е обърнато внимание на акцента поставян при производството на съвременни крекингови катализатори, които да допринасят за редуцирането на емисиите от азотни и серни оксиди, отделяни в регенератора. Разгледани са взаимодействията катализатор-суровината-работни условия в промишлената инсталация и тяхното влияние върху ефективното производство на екологически благоприятни горива в една съвременна рафинерия. На базата на задълбочения анализ, извършен в литературния обзор Ивелина Шишкова правилно резюмира, че има недостатъчна информация за наличието на лесно достъпни за нефтопреработвателната практика методи за количествена оценка на качеството на преработваната суровина в зависимост от нейния произход (първичен или вторичен). Също така тя правилно открива, че в литературата липсва информация за това кой режим на водене на процеса каталитичен крекинг в промишлени условия е икономически по-изгоден.

В резултат на този извод тя формулира основните цели на дисертационния труд: Изследване на зависимостта на разпределението на добивите при каталитичен крекинг на вакуумен газьол от природата на суровината, окачествена чрез лесно достъпни рутинни физико-химични методи за анализ; Изследване на влиянието на базичните азотни съединения и степента на хидротретиране на суровината за каталитичен крекинг върху добивите и качеството на получаваните продукти при каталитичен крекинг на вакуумен газьол; Изследване върху разпределението на добивите и качеството на продуктите, получавани в промишлена инсталация за каталитичен крекинг при различни температури на вход и изход на лифт-реактора.

Експериментална част.

Експерименталните изследвания са проведени в следните насоки:

1. Методи на изследване

- a. Процедура за отстраняване на базичния азот от вакуумния газьол - Базичните азотни съединения са отстранени от пряко дестилатен вакуумен газьол чрез третиране с концентрирана сярна киселина
- b. Лабораторни и промишлени инсталации за каталитичен крекинг, използвани при експериментите - Описани са инсталациите (лабораторни и промишлена), на които са проведени крекинг-експериментите.

2. Изследване влиянието на химическата природа на суровината върху добивите и качеството на крекинг-продуктите и извеждане на модели за експресна количествена оценка на качеството на суровината за ККФ

Докторантката установява, че химическата природа на вакуумните газьоли, охарактеризирана чрез съдържания се в тях водород, независимо от вида нефт, от който са получени, корелира с конверсията и добивите на продукти, при максимален добив на бензин при каталитичен крекинг. Данните само за плътността, 50% точка от симулантната дестилация на вакуумния газьол и рефракцията, и разработената в настоящата работа корелация позволява предсказване добивите на крекинг-продукти с точност идентична на тази, получена от информация за състава на вакуумния газьол от масспектроски анализ.

3. Изследване на зависимостта на добивите на крекинг-продукти от химическата природа на газьолни фракции с вторичен произход

Проведените изследвания показват, че конверсията на вторични нефтени фракции с високо съдържание на арени корелира със съдържанието на водород в тях, но не се подчинява на закономерностите, изведени за прякодестилатни газьоли. Конверсията на смеси от тежък хидроочистен вакуумен газьол и високо ареновата тежка пиролизна смола се явява линейна функция от конверсиите на чистите компоненти, тъй като крекингът на основната суровина не се възпрепятства от крекинга на тежката пиролизна смола.

4. Изследване на влиянието на твърдостта на режима в секцията за хидроочистване на суровината върху конверсията и добивите на продукти от каталитичен крекинг

Проведените изследвания показват, че увеличаването на твърдостта на режима на хидроочистване на суровината за каталитичен крекинг чрез повишаване на температурата на вход на хидротретиращия реактор има за резултат повишено отстраняване на азотните компоненти, без съществено изменение на моноциклените арени. По-ниското съдържание азот води до повишаване на конверсията при каталитичен крекинг и увеличаване на относителния дял на реакциите на водороден пренос, което дава като резултат продукти с по-ниска ненаситеност. Проведените изследвания представляват принос към изясняване на влиянието на азот-съдържащите съединения и на видовете аренови въглеводороди в суровината върху процеса каталитичен крекинг и как може да се управлява ненаситеността на крекинговия бензин чрез промяна на температурата на вход на хидроочистващия реактор на суровината за каталитичен крекинг.

5. Повишаване на добивите и качеството на продуктите от каталитичен крекинг чрез прилагане на Арошифт процес

Третирането на тежкия хидроочистен вакуумен газьол от Уралски нефт в процеса Aroshift на фирма „Халдор Топсо“ позволява да се увеличи степента на насищане на полициклените арени до моноциклени арени и увеличаване съдържанието на моноциклените арени с 3% в суровината за каталитичен крекинг. Подобреното качество на третирания стабилен хидрогенизат има за резултат при каталитичен крекинг по-висока с 3% конверсия и по-висока селективност към бензин за сметка на по-ниската селективност към кокс и газ. Октановото число на крекинг-бензина, получен от третирания стабилен хидрогенизат е с около 0,5 единици по-ниско от това на крекинг-бензина, получен от нетретирания стабилен хидрогенизат.

6. Изследване на произхода на ареновите въглеводороди в крекинг-бензина

При каталитичен крекинг на вакуумни газьолни фракции деалкилирането на моноциклените арени в тях е механизмът на образуване на арени от бензиновия обхват до конверсия от 22%. Над това ниво на конверсия арените от бензиновия обхват се образуват чрез вторични реакции на циклизация на алкени и алкани, последвани от реакции на водороден пренос. В интервала на конверсия на вакуумния газьол 23 – 50% реакциите на циклизация преобладават над реакциите на водороден пренос, в резултат на което се увеличава добива на циклични въглеводороди. В интервала на конверсия 50-77% реакциите на водороден пренос са тези отговорни за генерирането на арени. Суровините с по-високо съдържание на арени при конверсии над 60% генерират повече аренови въглеводороди от бензиновия обхват поради по-висока скорост на реакциите на водороден пренос.

7. Изследване на влиянието на базичните азотни съединения в суровината за каталитичен крекинг върху състава на крекинг-бензина

Отстраняването на базичните азотни компоненти от вакуумните газьолни фракции, суровини за каталитичен крекинг води не само до увеличаване на реакционната способност на суровината за каталитичен крекинг и добива на крекинг-бензин но и до увеличаване на добива на дизелова фракция. Промяната в селективността на катализатора, вследствие отстраняване на базичните азотни компоненти от суровината за каталитичен крекинг се явява резултат от увеличаване на отношението между реакциите на циклизация, и разпространение на верижната крекинг-реакция чрез първичен водороден пренос, и реакциите на разкъсване на въглеводородните молекули от суровината по β -правилото. Това води до получаване на крекинг-бензин, който съдържа повече циклични въглеводороди с по-ниско отношение арени/(арени+циклоалкани).

8. Изследване върху влиянието на технологичните параметри и свойствата на катализатора върху добивите и качеството на крекинг-продукти в промишлени условия

В инсталацията за каталитичен крекинг в ЛНХБ свръхкрекинг на хидроочистен тежък вакуумен газьол от Уралски нефт се постига при конверсия от 78.3%. При по-висока конверсия селективността по бензин чувствително пада, делът на реакциите на циклизация намалява, а този на реакциите на вторичен водороден пренос се повишава, което води до намаляване на алкените и цикличните въглеводороди в бензина и до увеличаване на алкановите и ареновите въглеводороди. Замяната на катализатора в инсталацията за каталитичен крекинг позволи да се постигне не само по-висок добив на крекинг-бензин, но също и по-високо октаново число. Катализаторът BN, който има малък размер на елементарната клетка на зеолита, типичен за ултрастабилния зеолит, даде възможност инсталацията за каталитичен крекинг в ЛНХБ да произвежда високооктанов бензин при висок добив на същия. Катализаторът показва висока селективност по бензин, типична за октан-барелов катализатор, и високо октаново число на крекинг-бензина, типично за високо октанов катализатор.

9. Изследване на възможностите за увеличаване на конверсията в промишлената инсталацията чрез увеличаване на температурата на изход от лифт-реактора и чрез понижаване на температурата на суровината

Повишаването на температурата на изход от лифт-реактора в инсталацията за ФКК в ЛНХБ от 520 на 529⁰С води до повишаване на конверсията от 80.6 до 82.4%, нарастване на ИОЧ на крекинг-бензина от 92.5 на 93.0 и увеличаване на съдържанието на олефини от 33.6 на 36.3 об.%. Понижаването на температурата на суровината от 323 на 247⁰С на вход на лифт-реактора в инсталацията за ФКК в ЛНХБ води до нарастване на отношението катализатор/суровина от 8.4 до 9.2 мас./мас. В резултат на по-високото отношение катализатор/суровина се повишава конверсията от 78.8 на 80.6%, намалява се съдържанието на олефини в крекинг-бензина от 35.6 на 32.6 об.% и се увеличава отношението бутани/бутени в ББФ от 0.89 на 1.0. Увеличаването на конверсията чрез повишаване на температурата в реактора е за предпочитане пред увеличаването на конверсията чрез понижаването на температурата на суровината, тъй като се получава по-висок икономически ефект и не се увеличава производството на страничен продукт кокс.

По дисертацията са публикувани 6 статии. Пет от тях са отпечатани в авторитетни списания с импакт-фактор като: Industrial Engineering Chemical Research, Erdoel Erdgas Kohle, Химия Технология Топлив Массел, и Oxidation Communications. Една статия е публикувана в Нефтепереработка и нефтехимия.

Показател за високата научна стойност на тези публикации е факта, че те са цитирани в статии, публикувани във високо реномирани списания като Applied Catalysis , Fuel.

Като един от ръководителите на дисертационния труд не следва да отправям критични бележки към допуснати грешки в крайния ръкопис, тъй като аз също съм допринесъл за това, че те не са отстранени навреме. Допуснатите, основно печатни грешки са малко на брой и не намаляват стойността на дисертационния труд. Тук трябва да отбележа, че дисертацията е написана в условия на високо напрежение, което произхожда от длъжността, която Ивелина Шишкова заема от април 2010г. – ръководител на „Изследователска Лаборатория“ (наследник на Института по нефтопреработване и Нефтохимия). Задачите, които стоят за решаване пред „Изследователска лаборатория“ са намиране на решение на технологични проблеми в инсталациите на ЛНХБ, иновации и разработване на нови продукти. Тези задачи са достатъчно трудни за решаване и написването на дисертационния труд беше извършено при тяхното едновременно изпълнение без Ивелина Шишкова да е ползвала отпуск. Това може да обясни допускането на определени печатни и стилистични грешки при изготвянето на крайния вариант на дисертационния труд.

Познавам Ивелина Шишкова от започването на нейния професионален път в ЛНХБ. Тя се открие като изключително трудолюбив със силно желание за развитие специалист. Отличната ѝ подготовка като студент заедно с вложения от нея труд в усвояването на технологиите в нефтопреработването ѝ помогнаха да се развие не само като специалист, но и като ръководител, който може да се смята за ценен актив на Българската нефтопреработвателна и химическа промишленост.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Докторантката е извършила задълбочени изследвания върху процеса каталитичен крекинг и е намерила решения, които намират практическо приложение. 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 Ивелина Костова Шишкова.

Ръководител на докторанта: 
(доц. д-р Дичо Стоянов Стратиев)

26.09.2011