

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен „Доктор”

на инж.Ивелина Костова Шишкова,

свободен докторант към катедра „Органичен синтез и Горива” при ХТМУ - София

на тема **„Нови технологични подходи за повишаване на добивите и качеството на**

ценни продукти от каталитичен крекинг”

по научна специалност „Технология на природните и синтетични горива”

Рецензент: доц. д-р инж.Снежанка Александрова Узунова, Химикотехнологичен и
металургичен университет

1. Образование и професионален опит на докторантката

Ивелина Шишкова е завършила висшето си образование с отличен успех като магистър-инженер в Университет „проф. д-р Асен Златаров”- Бургас през 1998 г. по специалност „Химични технологии”, специализация „Технология на органичния синтез”. От 2002 г. до момента работи в „Лукойл Нефтохим Бургас”АД, като заема последователно длъжностите - технолог, н.с.ІІІ ст. и ръководител на изследователска лаборатория. Владее английски и руски на работно ниво. Процедурата за защита като свободен докторант е открита с решение на разширен катедрен съвет на катедра „Органичен синтез и горива” от 15.07.2011 г. и решение на факултетния съвет на Факултета по химични технологии от м. юли 2011 г.

2. Общи положения

Представени ми бяха за рецензиране:

- Дисертация в обем от 124 страници А4;
- Автореферат – 68 страници;
- Публикации- 6 бр. и 6 доклада на национални и международни конференции .

3. Актуалност на разработвания проблем

Каталитичният крекинг е най-разпространеният в нефтопреработващата промишленост каталитичен процес, заемащ сред процесите на преработка на нефта по обем на преработваната суровина второ място след първичната дестилация.

Непрекъснатото увеличаване на потребностите от висококачествени моторни горива и масла с високо екологични свойства, както и на въглеводородни мономери за нуждите на основния органичен синтез води до търсене на нови алтернативи за подобряване на работата на промишлената инсталация за каталитичен крекинг тип флуид.

Основните фактори, влияещи върху процеса на каталитичен крекинг са: свойствата на катализатора, качеството на суровината, температурата и продължителността на контакт между суровината и катализатора и др.

Целта на дисертационния труд е да се предложат някои нови подходи за повишаване на конверсията, добивите и качеството на продуктите, получавани при процеса каталитичен крекинг, тип флуид чрез изследване на влиянието на технологичните параметри и свойства на катализатора, влиянието на химическата природа и съдържанието на основните азотни съединения в суровината, твърдостта на хидроочистването.

Въз основа на получените резултати да се изведат модели за експресна оценка на суровината за каталитичен крекинг в промишлени условия.

4. Съдържание и анализ на дисертацията

Дисертацията се състои от въведение, литературен обзор, експериментална част, изводи, приноси, 1 приложение, списък с ползваните литературни източници.

В актуалността и полезността на представените изследвания се убедих от направения литературен обзор от 27стр. Той обобщава анализа на факторите, влияещи върху разпределението и качеството на продуктите при процеса каталитичен крекинг. Литературният обзор започва с преглед на основните реакции, които протичат при процеса КК, като е отбелязано, че съотношението на техните скорости е определящо за количеството и качеството на крекинг-продуктите. Аргументирана е необходимостта от контролиране на съдържанието на арени в крекинг-бензиновата фракция, тъй като от една страна те повишават моторното октаново число, но от друга-повишават нагарообразуването и са токсични.

Направен е критичен анализ на съществуващите модели за емпирично свързване на свойствата на суровината с добивите на крекинг-продуктите, като е обоснована необходимостта от допълнителни изследвания в тази насока.

При разработката на дисертационния труд са използвани 169 литературни източника. От тях 38 са от последните пет години, като авторите на публикациите са

водещи специалисти в областта на каталитичния крекинг от нашата страна, както и такива от международен мащаб.

Изложеното показва, че литературния обзор и информационните източници са съвременни и в достатъчен обем, за да формулират точно състоянието на проблема.

Към обзора имам следната забележка: Една от задачите на дисертационния труд е да се установи влиянието на свойствата на суровината върху разпределението и качеството на продуктите при каталитичния крекинг. В тази връзка в обзора липсва подробен анализ на суровинната база (първични и вторични суровини) за каталитичен крекинг. За сметка на това близо половината от литературния обзор (12 стр. от общо 27) е посветен на видовете катализатори, влиянието на свойствата на катализатора върху разпределението и качеството на продуктите при каталитичния крекинг, което пък изследване е застъпено в много по-малка степен в дисертационния труд.

Експерименталната част е представена акуратно в 34 таблици и 41 фигури.

За изследване влиянието на химичната природа на суровината върху добивите и качеството на крекинг-продуктите са използвани седем вакуум газьола, с различни физикохимични свойства, получени при дестилация на различни типове нефт. Лабораторните крекинг-експерименти са проведени в реактор с неподвижен слой на катализатора (МАТ инсталация).

Реакциите протичащи при крекинг-процесите са твърде сложни, но съществуват достатъчно много данни, които са използвани от различни автори за предсказване на добивите, основани на различни характеристики на суровината, като плътност, съдържание на алкани, циклоалкани и арени. В настоящето изследване докторантката е използвала като такава характеристика оптималната конверсия, която се наблюдава при максимален добив на бензин.

Установено е, че добивите на продуктите, получени от всички суровини върху един и същ катализатор корелират с оптималната конверсия.

Към изследването имам следните забележки: не е обяснено как е определена оптималната конверсия и как са интерполирани максималният добив на бензин и добивите на останалите продукти в табл.3, графично или математично. За да може да се оцени коректността на представените след интерполация крайни резултати в табл.3 е редно да се представят данните от крекинга на всички суровини на МАТ инсталацията. Не е ясно от кои данни е построена фиг.7, тъй като в табл.1 липсват данни за съдържанието на циклоалкани в изследваните вакуум газьоли и оптималната МАТ-конверсия за всички газьоли е над 66,8%. На стр.50 и 51 суровините, които са

подложени на крекиране са означени веднъж като ВГУ540 и ХОВГУН, а друг път като ВГОУН и ХОВГУ, като някои от тези съкращения не фигурират в списъка на използваните съкращения.

Резултатите, получени при изследване зависимостта на добивите на крекинг-продукти от химическата природа на газьолови фракции с вторичен произход с високо съдържание на арени са предвидими и потвърждават изводите, направени от други автори в литературния обзор, а именно, че поведението на вторичните газьоли при КК не се подчинява на закономерностите установени при крекинг на прякодестилатни газьоли. Принос в разширяване на суровинната база на процеса КК е добавяне към суровината на тежки остатъчни фракции. Установено е, че подаването на тежка пиролизна смола в лифт-реактора не се отразява негативно върху конверсията на вакуумния газьол.

Чрез каталитичен крекинг на вакуумен газьол от Уралски нефт в промишлена и лабораторна инсталация е изследвано влиянието на хидроочистването и твърдостта на режима на хидроочистване върху добива и качеството на крекинг-продуктите. Установено е, че хидроочистването на газьола увеличава степента на конверсия и добива на целеви продукти, което е публикувано и от други автори за сходни суровини. Показано е, че с повишаване на твърдостта на хидроочистка на суровината се увеличава относителния дял на реакциите с водороден пренос, което намира израз в получаване на бензинова фракция с по-ниско съдържание на алкени и по-високо октаново число по моторния метод.

Чрез прилагане на процеса Арошифт към същия газьол, като суровина за ККФ, хидроочистен при висока твърдост на режима е постигнато повишаване на съдържанието на моноциклични арени в него с 3%, вследствие на което конверсията при КК нараства със същия процент. Не е видно от данните в табл.17, че в резултат на третиране на вакуумния газьол в инсталацията на процеса Арошифт се постига понижаване на полицикличните аренови въглеводороди с 19,2%, както се твърди на стр.72. Прилагането на този процес води до по-висока ненаситеност и повишаване добива на крекинг-бензиновата фракция.

Отново получените резултати потвърждават установени вече зависимости от други автори, някои от които са цитирани от докторантката.

За изследване произхода на ареновите въглеводороди в крекинг-бензиновата фракция, като суровини са използвани вакуум газьоли с различно съдържание на арени. Въз основа на получените резултати е направен прецизен анализ на механизма по

който се формират арените. Установено е, че при степен на конверсия до 22% формирането на арени в крекинг-бензиновата фракция става чрез деалкилиране на тежките моноциклени аренови въглеводороди в суровината, а над 22% - в резултат на циклизация на арените, последвана от водороден трансфер.

При конверсии над 60% относителният дял на реакциите на водороден трансфер е по-висок, когато се крекира суровината с по-високо съдържание на арени, при което се получава крекинг-бензинова фракция с по-високо съдържание на арени.

Считам, че описанието на въглеводородните преобразувания водещи до получаване на арени в бензиновата фракция в процеса на ККФ (стр.83), заедно с цитираната литература трябва да бъде в литературния обзор, а не в експерименталната част.

За изчисляване на съдържанието на моноциклически арени в mmol/10g сур. би трябвало да се използва молекулната маса на моноциклическите арени, а не на суровината, както е написано на стр.83.

Изследването на влиянието на основните азотни съединения в суровината за каталитичен крекинг е проведено с вакуумен газбол, третиран със сярна киселина. Изследванията са акцентирани върху промяната на отношението между реакциите на водороден трансфер, β -крекинг и циклизация и как това се отразява на въглеводородния състав на крекинг-бензиновата фракция и октановите характеристики в широк диапазон от конверсии.

Установено е, че при отстраняване на основните азотни съединения от суровината, отношението между реакциите на циклизация и β -крекинг е по-високо при по-ниски конверсии. Когато конверсията достигне точката на свръх крекинг отношението между двете реакции намалява и селективността на катализатора става съизмерима до тази, наблюдавана при крекинг на суровината, съдържаща основни азотни съединения. Отстраняването на основните азотни съединения от вакуумния газбол води до получаване на бензинови фракции с по-ниско октаново число, определено по изследователския и моторен методи.

Показано е, че вида на катализатора, както и времето му за контакт със суровината влияе върху добива, въглеводородния състав и октановото число на крекинг бензиновата фракция.

Установено е, че икономически по-ефективно е увеличаване на конверсията в промишлената инсталация за КК чрез повишаване на температурата на изход от лифт-реактора, отколкото понижаване на температурата на суровината.

Бих желала да отбележа, че дисертационният труд е много добре написан и оформен. Забелязала съм незначителен брой печатни грешки. Имам някои забележки към оформянето на дисертацията: навсякъде в текста „бензин” трябва да се замени с „бензинова фракция”; неправилно се използва английски взаимстваната дума „базични”, вместо българската „основни”, когато се охарактеризират азотните съединения в суровините за КК. На някои от фигурите (фиг.24, фиг.30, фиг.34, фиг.37) или са дадени само дименсиите на величините, или няма никакво означение, а на уравненията 8,9 и 10 не са дадени дименсиите на използваните величини. В табл.21-дименсията на обем на порите е cm^3/g , а не ml/g . Редно е текста, обясняващ фигурите да предшества самите фигури (фиг.6 и 7). Фигури 27 и 28 трябва да предшестват фиг.25 и фиг.26, защото последните са построени по данни от първите.

Направените критични бележки не са свързани с основните постижения в дисертационния труд, на основата на които са формулирани приносите.

5. Приноси на дисертационния труд

Рецензираният дисертационен труд отразява едно комплексно, задълбочено и аналитично теоретично изследване в областта на каталитичния крекинг.

Като общо заключение от предоставените ми материали бих желала да подчертая, че приносите на дисертационния труд далече надхвърлят необходимите за получаване на Научната и образователна степен “Доктор”.

Задачите, поставени в дисертационния труд са решени успешно. Предложени са нови технологични подходи за повишаване на добива и качеството на ценните продукти от каталитичен крекинг като: разширяване и оптимизиране на суровинната база, прилагане на процеса Арошифт към хидроочистен при висока твърдост на режима вакуумен газьол, отстраняване на основните азотни съединения от суровината за каталитичен крекинг, подбор на подходящ катализатор и технологичен режим.

Основните приноси могат да бъдат интерпретирани като научно-приложни.

Първият и втори принос изтъкват корелационни зависимости, които могат да се приложат за експресна оценка на прякодестилатни суровини за каталитичен крекинг в промишлени условия и предсказване на конверсията при каталитичен крекинг на вторични фракции с високо съдържание на арени. Считаю, че по-удобно за практиката е моделите да включват физико-химичните показатели на суровините, получени при рутинни анализи.

Третият и четвърти принос е свързан с влиянието на хидроочистването, твърдостта на хидроочистване и прилагане на процес Арошифт за повишаване на конверсията, добивите и качеството на продуктите от каталитичен крекинг на вакуумен газбол от Уралски нефт.

В петия и шести принос е демонстрирана възможността чрез подбор на подходящ катализатор, време на контакт, температура в реактора и температура на суровината да се повиши рентабилността на нефтената рафинерия.

Освен изброените от дисертантката приноси, считам че резултатите от проведените изследвания са принос в теорията на каталитичния крекинг. Той намира изражение в доизясняване на ролята на първичните и вторични реакции при каталитичния крекинг за образуване на арени в бензиновата фракция, както и за ролята на основните азотни съединения в суровината върху съотношението на реакциите на водороден трансфер, β -крекинг и циклизация в широк диапазон от конверсии.

6. Оценка на приноса на докторантката

Докторантката показва задълбочени теоретични знания по специалността и способност за самостоятелни научни изследвания.

Прецизно е извършено научното изследване, насочено към решаване на актуална област на науката, с ясни резултати и ясно място сред постиженията в теорията и практиката на каталитичния крекинг.

Личните ми впечатления от докторантката са за интелигентен и амбициозен инженер с натрупан опит и добра перспектива.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд

По дисертацията са направени 6 публикации и са в съавторство с научните ръководители. Публикациите дават информация за почти всички задачи, решавани в дисертацията.

Три от публикациите са в сп. "ХТТМ" с имп. фактор 0,053, сп. "Нефтепереработка и нефтехимия" с импакт фактор 0,678 и три в сп. Oxidation Communications с имп. фактор 0,241, Erdol Erdgas Kohle (няма данни за имп. фактор) и Ind.Eng.Res. с имп. фактор 2,071.

В три от шестте представени публикации, на които се базира дисертационния труд, докторантката е първи автор, което показва, че нейният принос е определящ.

Две от статиите в сп.Oxidation Communications 28, №2 (2005) и сп.ХТТМ, №1, (2011) са със сходни заглавия. И в двете статии са публикувани резултатите от изследване на влиянието на основните азотни съединения в изходната суровина върху добивите и качеството на ценните продукти при каталитичния крекинг, като са използвани само различни по произход вакуумни газьоли. Подходът и методът за провеждане на изследването, както и изводите са едни и същи, в този смисъл е коректно в списъка с литературата на втората публикация да се цитира първата.

По темата на дисертацията са изнесени 6 доклада от докторантката на национални и международни научни конференции. Върху публикациите са забелязани 4 цитата.

Това е изключително добра публикационна активност, далече надхвърляща изискванията за докторантски труд.

Авторефератът вярно отразява съдържанието на дисертацията.

Заключение

Колеги, пред нас е един старателно подготвен дисертационен труд представен от наш млад колега, свободен докторант на ХТМУ. Отчитайки огромния обем на представените в дисертацията научни резултати, тяхното изключително високо качество и актуалност, напълно убедено препоръчвам на Уважаемото Научно Жури да присъди образователната и научна степен «Доктор» на Ивелина Костова Шишкова за разработването на дисертационния труд на тема „Нови технологични подходи за повишаване на добивите и качеството на ценни продукти от каталитичен крекинг”

09.2011 г.

София

Рецензент:

доц. д-р инж. С.Узунова