

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертация за присъждане на образователна и научна степен „Доктор”
на инж.Росен Коцев Динков,
свободен докторант към катедра „Органичен синтез и Горива” при ХТМУ - София
на тема **„Нови зависимости за характеризирание на суровините за производство на горива”**

по научна специалност 5.10. Химични технологии (Технология на природните и синтетични горива)

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

1. Образование и професионален опит на докторанта

Росен Динков е завършил висшето си образование като магистър-инженер в Университет „проф. д-р Асен Златаров”- Бургас през 2000 г. по специалност „Технология на нефта и химмотология”. От 2002 г. до момента работи в „Лукойл Нефтохим Бургас”АД, като заема последователно длъжностите – оператор и координатор в производство „Етилен”, технолог, зам. ръководител инсталация „Хидрокрекинг на вакуумен газьол”, ръководител група „Качество”. Специализирал е в Френския институт по петрола – Руей Малмайзон през 2006 и 2011 г. Владее отлично английски, а руски и немски - на работно ниво.

Процедурата за защита на инж. Динков като свободен докторант е открита с решение на разширен катедрен съвет на катедра „Органичен синтез и Горива” от 28.10.2011 г. и решение на факултетния съвет на Факултета по химични технологии от м. ноември 2011 г.

2. Общи положения

Представени ми бяха за рецензиране:

- Дисертация в обем от 122 страници А4;
- Автореферат – 65 страници;
- Публикации- 5 бр. и 1 доклад на международна конференция .
- цитати-19

3. Актуалност на разработвания проблем

През последните десет години тежките пазарни условия и непрекъснато повишаващите се екологични изисквания поставиха нови предизвикателства пред рафинериите, свързани с използването на различни често пъти с влошаващо се качество суровини, по-високи изисквания към качеството на получаваните продукти, екологични изисквания, използване на биодизелови добавки, съкращаване на времето от доставка на суровината до включването и в технологичния процес, изискващо експресна оценка на качеството на суровината.

Решаването на всички тези проблеми до голяма степен може да се постигне с методите на изчислителното моделиране и симулиране на технологичните процеси.

Целта на дисертационния труд е с помощта на нови и публикувани експериментални данни да се проверят съществуващи и изведат нови зависимости за характеризиране на основни суровини и полупродукти за нефтопреработването; да се изведат нови зависимости за предсказване на основни показатели на горива с алтернативни компоненти, като приложимостта на изведените зависимости бъде проверена с решаването на конкретни задачи на ниво реални производствени инсталации.

4. Съдържание и анализ на дисертационния труд

Дисертацията се състои от въведение, литературен обзор, използвани суровини и експериментални методи на анализ, експериментална и изчислителна част, изводи, приноси, списък с ползваните литературни източници.

За постигане на целите на дисертационния труд изследванията са насочени в три направления: анализиране на съществуващите математични зависимости за характеризиране на нефт и нефтени фракции; извеждане на зависимости с приложение при смесването и окислението на нефтени дизелови горива с биодизелова добавка; понижаване съдържанието на бензен в суровините за стокови бензини.

В актуалността и полезността на представените изследвания се убедих от направения литературен обзор от 38 стр.

В него е отделено особено внимание на характеризирането на нефтените суровини, тъй като качеството на преработвания нефт оказва основно влияние върху технико-икономическите показатели на всяка рафинерия. Разработени са редица изчислителни методи, които позволяват по информация за дестилатните характеристики на нефтените фракции, плътност, съдържание на сяра, вискозитет и рефракция да се предсказват свойствата на нефтените фракции.

Направен е критичен анализ на трите подхода за характеризиране на по-тежката част от нефта (C_{7+}): разделяне на псевдокомпоненти, представяне на фракцията като непрекъсната система и представяне на фракцията като система от реални компоненти.

Установено е, че съществуващите методи за прогнозиране на разпределението на свойствата (метод на Рирази, гама-разпределение и др.) за течната фаза трябва да се анализират критично от гледна точка на използваните нефтове, преработвани в РБ, тъй като точността и приложимостта на емпиричните корелации зависят от използваните данни. Липсват изведени зависимости между ИТК кривата и данни от рутинни анализи на изследвания нефт, които биха спомогнали за текущо следене на изменението на суровините.

Във втората част от литературния обзор е направен анализ на факторите, влияещи на окислителната стабилност на смесите от конвенционално дизелово гориво и биодобавка, коментирани са показателите, подходящи за характеризиране на процеса на окисление. Аргументирана е необходимостта от по-задълбочени изследвания върху механизма на протичане на окислителните процеси и установяване на зависимост между количеството на общите утайки след окисление и други показатели, характеризиращи окислителната стабилност.

В третата част са описани реакциите, водещи до образуване на бензен при каталитичен реформинг. Направен е преглед на различни технологични решения за понижаване съдържанието на бензен в реформата.

При разработката на дисертационния труд са използвани 130 литературни източника. От тях 22 са от последните пет години, като авторите на публикациите са водещи специалисти в областта на нефтопреработването 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.

Експерименталната част е представена акуратно в 32 таблици и 29 фигури.

Приложимостта и точността на модела на Рирази е проверена за 28 вида нефт от Русия, страните от бившия Съветски съюз, Близкия Изток, Северна Африка и България.

Установено е, че разпределението на температурите на кипене за изследваните от докторанта видове нефт се подчинява на модела на Рирази с два неизвестни параметъра A и B , като параметърът B заема стойности между 1.56-3.55, а не постоянната стойност от 1.5, предложена от Рирази за изследваните от него видове нефт. За определянето на коефициентите A и B в уравнението на Рирази са изведени от докторанта зависимости,

които изискват данни от експресни методи за анализ - дестилация с постепенно изпарение и плътност на нефта. Този подход съкращава времето за характеризиране с допустима точност на многократното изпрение на дадена проба нефт от 24 ч (чрез пълен ИТК-анализ на нефта), до 1 – 2 ч. (чрез предложените методи).

Разпределението на плътностите за изследваните видове нефт също се подчинява на модела на Риози с два неизвестни параметри, като параметъра В заема стойности между 2.87 и 6.56 , а не постоянна стойност от 3, определена от Риози.

Разпределението на сяра в нефта е разделено на четири температурни интервала, като за всеки от тях е изведена зависимост, описваща връзката между температурата на кипене на фракцията и относителното съдържание на сяра в нея. Получените уравнения подобряват точността при изчисляване съдържанието на сяра в нефтени фракции в сравнение с известните зависимости.

За изследване влиянието на стабилизирана с 250 ppm присадка Lubrizol 8417A и нестабилизирана дизелова добавка, в концентрации от 5 до 30 %, върху окислителната стабилност на нефтено дизелово гориво са използвани нискосернисто дизелово гориво от нефт тип Урал и биодизел от рапично масло, съхраняван без стабилизатор в продължение на 3 месеца.

Предложена е модификация на метод EN ISO 12205 за определяне на общото съдържание на утайките, включващи и полярни високомолекулни съединения чрез разреждане на пробите след филтруване с неполярен разтворител (изо-октан) .

Получени са експериментални данни и са изведени корелационни зависимости между количеството на образуваните утайки и промяната на физикохимичните свойства - йодно и киселинно число, плътност, вискозитет и съдържание на пероксиди, в резултат на протеклия окислителен процес в изследваните смеси. При използването на нестабилизираните проби най-силно влияние върху образуването на утайки има промяната на вискозитета, а при стабилизираните - съдържанието на пероксиди.

С помоща на изведените зависимости се тълкува връзката между първичните продукти от окисление (пероксиди) и съдържанието на биодобавка в смесите. Установено е покачване на стойността на пероксидите в сместа, съдържаща 30 % биодизел след окисление, което представлява потенциална възможност за образуване на утайки. Установено е, че препоръчаното от производителя количество на присадката от 250 ppm, добавено към смеси с над 20 % биодизел от рапично масло, не може да предотврати образуването на полярни високомолекулни съединения. Имайки предвид, че обект на изследването са смеси със съдържание на биодизел от 5 до 30 % би

трябвало да се определи необходимото количество на антиокислителната присадка, която ще стабилизира смесите в целия този интервал.

Изследванията върху влиянието на сероорганичните съединения, съдържащи се в дизеловото гориво потвърждават още веднъж тяхния антиокислителен ефект, като разрушители на хидропероксидите. Установено е, че влиянието на сярата и полицикличните арени в дизеловото гориво върху окислителната стабилност на смесите отслабва с повишаване на съдържанието на биодизел.

Тъй като окислителната стабилност на горивата за дизелови двигатели с биодизелова добавка зависят както от природата на нефта, така и от природата на добавката, изведените математически зависимости са валидни само за използваните в изследването компоненти и това ограничава тяхното приложение.

В глава 3.3. в експерименталната част се решава конкретна задача с практическа насоченост за намаляване съдържанието на бензен в стоковите бензини на Лукойл НХ-Бургас. От направеният анализ на суровините и продуктите на четирите реактора на инсталация „КР” на рафинерията е изведена зависимост между съдържанието на предшественици на бензена в суровината за реформинг и съдържанието на бензен в реформата.

Изчислени са приносите на компонентите, изграждащи бензиновия пул по отношение на бензена. Установено е, че съдържанието на бензен в реформата е критично при производството на бензен с марка А-98Н, заради високото съдържание в неговата рецептура на реформат и бензин от „ККр”. Изчислено е, че за да се удовлетвори изискването на стандарта EN 228 за не повече от 1.0 % бензен в споменатия бензин, съдържанието на бензен в реформата не трябва да бъде повече от 1.8 %. Чрез компютърно симулиране на работата на производствените колони за фракционирането на бензина са определени техните технологични параметри за добив на максимално количество реформат с необходимото ниско съдържание на бензен, при преработването на различни видове нефт в Лукойл НХ-Бургас.

5. Критични забележки и въпроси

Към оформянето на дисертационния труд имам някои основни забележки, свързани с включване на данни и анализи от литературния обзор в експерименталната част. Например:

- Подраздел 3.2.3., който представя част от експерименталната работа, некоректно започва с литературен обзор, чието място е в първата част на дисертационния труд.

- Считам, че и анализът на влиянието на двойните връзки в естерите върху стабилността на смесите от дизелово гориво и биодизел (стр. 78-79), заедно с цитираната литература, трябва да бъде в литературния обзор, а не в експерименталната част.

- На стр. 95 анализът на подходите за понижаване на концентрацията на бензен в реформата също трябва да бъде в литературния обзор. Самата т. 3.3.1., след направения анализ, завършва с цел на настоящия раздел, а целите на дисертационния труд вече са формулирани във въведението.

- На фиг. 3.20 изведената математическа зависимост между йодното число и съдържанието на смеси от стабизиран биодизел и нефтено дизелово гориво след окисление ($y = 0.2435x + 6.6088$), не отговаря на данните в таблицата 3.14.

Въпроси към дисертанта:

1. Защо се провеждат изследвания на смеси с по-високи от 5 % концентрации на нестабилизирана биодизелова добавка при условие, че при най-ниската изследвана концентрация, а именно 5%-тната, полученото гориво не отговаря на изискването на стандарт EN 590 за стабилност на окисление и плътност (табл.3.11 и стр. 83), а направените заключения относно механизма на окисление само потвърждават механизма, предложен от други автори [93, 116]?

2. Защо за смесите, съдържащи от 5 % до 30 % биодизелова добавка, промяната на стойностите на показателите йодно число, кинематичен вискозитет, плътност при 15С и киселинно число в зависимост от съдържанието на добавката е в по-малка степен в сравнение със смесите, съдържащи до 5 % биодизелова добавка, табл.3.10 и 3.14 ?

3. Ако с недостигът на антиокислителната присадка може да се обясни повишаващото се количество на общите утайки само за смесите, съдържащи 30 % биодизел (табл.3.15 ,стр.90), то как ще се обясни същия факт за 5 % и 30 %-те смеси с нестабилизирана добавка, както и липсата на нарастване на общото съдържание на утайки за 10% и 20%-те смеси (табл.3.11)?

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

6. Приноси на дисертационния труд

Рецензията на дисертационен труд отразява едно комплексно, задълбочено и аналитично теоретично изследване в областта на нефтопреработването и използването на алтернативни компоненти в дизеловите горива. Задачите, поставени в

дисертационния труд са решени успешно. Основните приноси могат да бъдат интерпретирани като научно-приложни и се свеждат до получаване на експериментални данни и извеждане на корелационни зависимости за изчисляване на:

- добив (по ИТК с многократно изпарение) на фракции от нефтени суровини, използвани в Р. България, с данни от рутинни анализи (плътност и фракционен състав, определен с постепенно изпарение);
- разпределението на ИТК, относителна плътност и сяра по фракции за целия температурен интервал на кипене, за нефтове с различен географски произход;
- съдържание на сяра в нефтените фракции от съдържание на сяра в нефта;
- съдържание на утайки след ускорено окисление на дизелово гориво, съдържащо биодизелова добавка, от изменението на показателите киселинно число, йодно число, съдържание на пероксиди и вискозитет.

Изведените корелационни зависимости могат да се приложат за:

- експресна оценка на добива на нефтени фракции от инсталация „Атмосферно вакуумна дестилация” и определяне количеството на предшественици на бензена в дестилатни бензинови фракции, респективно – мониторинг на работата на съответните инсталации;
- регулиране на технологичния режим за получаване на ултра нискосернисто дизелово гориво и прогнозиране на окислителната стабилност на смесите му с биодизел;
- бърза оценка на стабилността на биодизеловото гориво.

Получените резултати от изследването са с висока практическа стойност за Лукойл Нефтохим - Бургас. Те могат да се използват за планиране и оптимизиране на производството в рафинерията .

7. Оценка на приноса на докторанта

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

Прецизно е извършено научното изследване, насочено към решения в актуална област на науката, с ясни резултати и ясно място сред постиженията в теорията и практиката на нефтопреработването и приложението на алтернативни компоненти за горива.

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

8. Преценка на публикациите по дисертационния труд

По дисертацията са направени 5 публикации, които са в съавторство само с един от научните ръководители. Публикациите дават информация за почти всички задачи, решавани в дисертацията.

Две от публикациите са в списания с импакт фактор : в сп. Fuel с импакт фактор 3,6, която публикация е цитирана 18 пъти и в сп. Oil and Gas Journal с импакт фактор 0.055. Останалите публикации са в специализирани списания, за които няма данни за импакт фактор.

В две от петте представени публикации, на които се базира дисертационния труд, докторантът е първи автор, което показва, че неговия принос е определящ.

По темата на дисертацията е изнесен 1 доклад от докторанта на международна научна конференция.

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

Авторефератът, състоящ се от 65 страници, вярно отразява съдържанието на дисертацията.

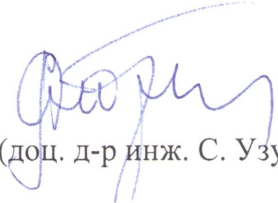
Заклучение

Колеги, пред нас е един старателно подготвен дисертационен труд представен от наш млад колега, свободен докторант на ХТМУ. Отчитайки обема на представените в дисертацията научни резултати, тяхното високо качество и актуалност, напълно убедено препоръчвам на Уважаемото Научно Жури да присъди образователната и научна степен «Доктор» на инж. Росен Коцев Динков за разработването на дисертационния труд на тема „Нови зависимости за характеризиране на суровините за производство на горива”.

02.2012 г.

София

Рецензент:


(доц. д-р инж. С. Узунова)