

Рецензия

за дисертационен труд : „ Нови технологични решения за производство на бензини със свръхниско съдържание на сяра .”

Дисертант: маг., инж. Георги Стоилов Аргиров

Рецензент : проф., дхн . Слави Кунев Иванов, жив. в гр. София, ул. Незабравка № 7, бл. 51, ап.11.Тел. 02 872 42 65- стац., 0897 524 944 – моб.

Георги Стоилов Аргиров е роден през 1969 год. в гр. Бургас. Завършил е висше образование в у-т „ Проф.,д-р Асен Златаров „ през 1995 год. по специалността технология на силикатите. От 2001 год. работи в „ Лукойл Нефтохим Бургас „ последователно като технолог в секция „Катализ „ на ИИН към ЛНХБ, научен сътрудник в същия институт, Зам.началник производство по проект „ Комплекс за преработка на тежки остатъци”, Главен технолог на проект „ Изграждане на комплекс хидрокрекинг.”Владее писмено и говоримо английски и руски езици. До сега има отпечатани 16 научни труда в международни списания, или в сборници на интернационални конференции.

Дисертационният труд е изложен на 116 стандартни машинописни страници и съдържа : Въведение, Литературен обзор, Експериментална част с анализ на получените резултати, Изводи, Приноси и Цитирана литература със 164 източника на информация. Към дисертацията са добавени приложения изложени на 20 стандартни машинописни страници. Дисертационният труд е написан в съответствие с изискванията на чл. 11, алинеи 1 и 2 от „ Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ „

Във Въведението Аргиров обосновава необходимостта от разработване на дисертационния труд : намиране на технологични възможности за производство на съвременни екологични горива в ЛНХБ съгласно изискванията на ЕС и ПМС 114 от 28 април 2011 год. на Р.България.. В края на този раздел са ясно формулирани целите на дисертационния труд: постигане на свръхниски нива на серни съединения в произвежданите бензини, намиране на технологични възможности за производство на екологосъобразни горива от C_4 фракции в комбината, промени в технологичните режими на процеса реформинг за понижаване съдържанието на бензен и арени във горивата с искрово запалване, производство на съвременни бензини от инсталацията за висбрекинг. Литературният обзор е изложен в 25 стандартни машинописни страници. В него дисертантът демонстрира много добра литературна осведоменост за технологичните възможности за производство на бензини удовлетворяващи изискванията на ЕВРО 5 чрез каталитичен крекинг, преработването на C_4 фракции и подготовката им за производство на

високооктанови алкилати и етери, несъдържащи серни съединения, арени и алкени, усъвършенствуване на технологията за производство на реформати с ниско съдържание на бензен и арени, намиране на възможности за преработване на бензините, произвеждани в инсталациите от висбрекинг, удовлетворяващи съвременните технически норми. Дисертантът подробно е разгледал различни възможности за обезсерване на крекинг-бензини: каталитична хидроочистка, комбинирано селективно обработване на крекинг-бензини, каталитична дестилация до различни фракции и освобождаване от алкените и серните съединения в отделни хидроочистващи реактори, екстракционно отстраняване на серните и аренови съединения, екстракция с ионни течности, селективно адсорбиционно очистване в присъствие на специални адсорбенти в отсъствие на водород, реактивна адсорбция с водород, мембранно очистване от тиофенови хомолози, биокаталитично обезсерване на крекинг-бензини. В литературния обзор е отделено и подобаващо място на възможностите за облагородяване на C_4 фракциите от каталитичен крекинг и пиролиз-освобождаването им от диени и изомеризирането на 1-бутен до 2-бутен за обеспечиване на качествени суровини за получаване на високооктанови алкилати.

Аргиров е анализирал подробно и информацията касаеща модифицирането на технологиите за преработване на нискооктанови бензини в инсталациите за каталитичен реформинг чрез въвеждане в тези инсталации на непрекъсната регенерация на катализаторите, възможностите за намаляване съдържанието на бензен в реформатите, въвеждането на изчислителни методи за предсказване състава на реформатите.

Особено място е отделено и на технологиите за преработване на бензин от висбрекинг, характеризиращ се с високо съдържание на алкени и серни съединения.

Аргиров подчертава ролята на българските автори при решаване технологичните проблеми за понижаването съдържанието на бензен и оползотворяването на бензиновите фракции от висбрекинг в инсталациите за реформинг и висбрекинг. Литературният обзор завършва с добре мотивирано заключение и формулиране на конкретна програма за осъществяване на целите на дисертационния труд.

При написването на литературния преглед дисертантът е допуснал и някои пропуски и неточности. Липсва класификация на методите за обезсерване на каталитичните бензини: на такива, при които се използва водород, протичат при повишено налягане и температура, изискват специално оборудване и катализатори и на други, които се провеждат при ниски температури, атмосферно налягане, не изискват водород и специални скъпи катализатори.

В схемата на стр.20-горе- не е ясно сърата в каква форма се адсорбира върху адсорбента и с каква валентност е ?. При разглеждане селективното хидроочистване липсва информация за химизма на процесите, разходът на водород, данни за катализаторите. На стр. 21 не е ясен изразът „...отстраняването на последните ppm S е инхибирано.»

Експерименталната част на дисертацията е поместена на 64 стандартни машинописни страници и съдържа 5 глави. Следва да се отбележи, че тази част от дисертацията съдържа описание на методите за получаване на експерименталните данни, резултатите от самите изследвания, проведени в лабораторни, полупромишлени и промишлени условия и техния анализ. Това ми дава основание да считам, че главата е неправилно озаглавена и следваше да се наименова като „Експериментална част, резултати и дискусия.”.

В гл.2.1 от посочения раздел са изложени данните от физикохимичните и технически характеристики за всички използвани изходни бензини и вакуумни газьоли. Този начин на изложение се оказва ефективен и улеснява анализа на получените резултати, както и прочита на текста в останалите четири глави на същия раздел. Частта на табл.7 отнасяща се до характеристиките на БВБ не е попълнена с 13 показателя, които фигурират за лекия БВБ. В табл. 9 не е посочена анилиновата точка за изходния типичен ТВГ, поради което не може да се направи сравнение с тази дадена в табл.10 за хидрообработения ТВГ. Не е ясно също , защо при определяне на фракционния състав на ТВГ след хидрообработване температурите за НК, изкипяване на 5% и 10% от фракцията се повишават чувствително спрямо тези на нехидрообработения ТВГ (D-1160).

В раздел 2.2 на основната глава са демонстрирани резултатите за получаване на бензини със свръхниско съдържание на сяра (под 10 ppm) при минимална загуба на детонационна устойчивост. Дисертантът е доказал ,че хидроочистката следва да се провежда с подходящо подбрани по състав бензинови фракции от инсталацията за ККФ : НК – 140° С и 140° – КК. Изследванията са проведени в пилотната инсталация за хидроочистване в ЛНХБ. В резултат на изследванията е доказано, че крекинг-бензин със свръхниско съдържание на серни съединения и минимална загуба на октаново число само с 0,6 пункта може да се получи чрез хидрообработване при конвенционални условия на работа с подходящо подбрани бензинови фракции от ККФ и при условие, че изходния крекинг бензин не съдържа по-вече от 20 ppm серни съединения. Дисертантът е провел и изследвания за проверка на възможностите за получаване на нискосернисти горива чрез хидрообработване на вакуумен газьол в промишлена инсталация. Експерименталните резултати са подложени на кинетично обработване. Изведено е кинетично уравнение и са изчислени общия порядък на реакцията, активационния бариер на процеса хидрообезсерване на ТВГ и предекспоненциалният множител.

Получените данни обаче не са анализирани. Очевидно е , че процесът на хидрогенизация протича през образуване на междинен комплекс на повърхността, след което следва разпадането му до сяроводород и въглеродороди. От графиката на фиг.2 не става ясно при каква стойност на LHSV правата ще премине през координатното начало ?

Промислените опити доказват също, че за постигане съдържание на сяра от 10 ppm в крекинг-бензина е необходимо да се осигури съдържанието на същия елемент в изходната суровина в пределите 100- 200 ppm. При тези стойности обаче междурегенерационните цикли на катализатора се понижават съответно до 4 месеца –за 150 ppm съдържание на серни съединения и до 7 месеца при 200 ppm. Поради тази причина е обосновано получаване на крекинг –бензин със съдържание на сяра до 20 ppm, което може да се постигне при съдържание на същия елемент в изходния вакуумен газьол от 400 ppm. При такова съдържание на сяра междурегенерационният цикъл се повишава до 19 месеца, което е икономически напълно оправдано.

В глава 2.3 са изложени резултатите по облагородяване техническите характеристики на C₄ фракции, произвеждани в ЛНХБ с цел производство на алкилати и етери с повишени октанови характеристики. За проверка на хидриращата и изомеризираща активности спрямо бутadiен и 1-изобутан, за 8 типа катализатори първоначално са проверени техните отнасяния спрямо фракция C₄ от инсталация за производство на бутadiен, несъдържаща серни съединения. Опитите са проведени в полупромишлена инсталация и доказват ,че конверсията на бутadiен е между 90 и 100 %, като дисертантът е подредил по активност катализаторите в ред неописан до сега в литературата.При същите изпитания е определена изомеризиращата способност на катализаторите в реакцията за превръщане на 1-бутен в 2-бутен. Дисертантът и тук е успял да открие ред на активност при изследваните катализатори. Аналогични изследвания с проби съдържащи серни съединения от 113 до 500 ppm показват , че съществува палاديум-съдържащ катализатор (проба Е), който може да работи задоволително и при съдържание на S до няколко стотин ppm. Аналогичен ефект е доказан за същия катализатор и за изомеризиращата му активност при превръщане на 1-изобутен в 2- изобутен в присъствие на 385 ppm серни съединения. Тези резултати са послужили като база да се обоснове подмяната на използвания в промишлен мащаб катализатор за хидриране на бутadiен и изомеризация на изобутен с по-ефективния катализатор Е.

Аргиров успява да докаже експериментално , че е възможно C₄ фракцията от пиролиза на бензинови фракции да се преработва заедно с хидрообработен ВГ в инсталацията за ККФ. Преработването на тази фракция в лифт-реактора на ККФ води до чувствително нарастване на съдържанието на бутаните, бутените и 1,3 бутadiена в получаваната ББФ,

като се предполага, че част от бутадиена и ацетиленовите въглеводороди са се превърнали в н-бутан и 2-бутен. Доказани са още редица предимства на разглежданата технология, но за съжаление в момента тя не е внедрена, т.к. цената на бутадиена се е повишила и икономически е било по-изгодно той да не се преработва в други въглеводороди.

В следващата глава 2.4 Аргиров анализира възможностите на инсталациите за каталитичен реформинг в ЛНХБ да произвеждат нискосернисти бензини удовлетворяващи съвременните изисквания. За целта е проследен режимът на експлоатация и получаваните резултати от хибридна платформа инсталация, преработваща прякодестилатен нискооктанов бензин от руски петроли. Дисертантът доказва, че при по-интензивно натоварване на инсталацията при запазване на октановото число на крайния продукт се повишава добива на реформат, което сочи към извода, че при увеличени времеина на контакт се стимулират по-вече реакциите на хидрокрекинг, а тези на дехидроциклизация запазват относително постоянен дял. При повишаване на съдържанието на сяра в изходната суровина се наблюдава понижаване селективността на катализатора към превръщане на C_7+ -алканите в арени. Намерено е, че при реконструкция на реформинговата инсталация от полурегенеративна в хибриден тип се постигат изискванията за по-ниско съдържание на бензен в реформата при по-ниски температури на входа на изходната суровина, което влияе положително на икономиката на процеса и съдейства за понижаване емисиите от CO_2 . Проследяването на активността и селективността на процесите на каталитичния реформинг изискват непрекъснато проследяване на въглеводородния състав с помощта на газотечна хроматография. Практически това не е осъществимо при ежедневен контрол. Аргиров успява да изведе корелации за очакваните съдържания на аренови, алканови и изоалканови въглеводороди въз основа на опитни данни за съдържанието на водород в реформата (намерена по корелация на Goosens), специфичната плътност и параметър m , изчисляван от молекулната рефракция и молекулната маса на реформата. Опитните резултати доказват валидността на изведените от дисертанта зависимости и водят до облекчаване проследяването на режима на реформинговата инсталация.

В глава 2.5 Аргиров изследва възможностите за добив на нискосернисти горива от бензин от висбрекинг и смесите му с нискооктанов бензин от пряка дестилация на нефта, или с такъв от инсталациите за хидроочистване. За целта подходящи смеси от БВБ са подложени на хидрообработване в пилотна инсталация в присъствие на C_0-M_0 катализатор на фирмата "Albermarle". В резултат на проведените търсения е доказано, че определени смеси на БВБ с бензини от пряка дестилация след хидрообработване са подходяща суровина за пиролиз. Самостоятелно хидрообработеният БВБ може да се насочи като суровина за реформинг.

По такъв начин се постига разширяване на суровинната база за производство на нискосернисти горива в ЛНХБ .

Дисертационният труд завършва с Изводи и Приноси .Те правилно отразяват постиженията на Аргиров, изложени на стр. 102 – 105 и няма да бъдат повтаряни в настоящата рецензия,

Дисертантът уместно се е насочил да представи във форма на приложения значим експериментален и описателен материал, което облекчава четенето и анализирането на основните данни в дисертационния труд. Освен това се съкращава значително обема на експерименталната част. Технологичните схеми посочени на стр.130 и 134 са непълни и към тях липсват обозначения на демонстрираните апарати.

Авторефератът верно отразява основните резултати в дисертационния труд и дискусията по тях.

Резултати от дисертационния труд са отпечатани в 6 международни списания с импакт фактор. Във връзка с данните от дисертационния труд са изнесени два доклада пред международна конференция в Братислава. Дисертационният труд е изработен под вещото ръководство на д-р-ти Дичо Стратиев и проф.,д-р Георги Чолаков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

дисертационният труд : „ Нови технологични решения за производство на бензини със свръхниско съдържание на сяра .”

съдържа оригинални решения за получаване на съвременни бензини удовлетворяващи изискванията на ЕС и Р.България.

Основна част от резултатите е внедрена в ЛНХБ и осигурява производството на горива, незамърсяващи околната среда и гарантиращи здравето на населението в Р. България. Дисертантът е успял да изведе зависимости, които облекчават контрола на качеството при производството на реформати .

Отправените критични бележки представляват по-вече препоръки за усъвършенстване на бъдещата дейност на кандидата. Значима част от резултатите в дисертационния труд са отпечатани в реномирани списания.

Дисертантът се е изявил като висококвалифициран специалист в съвременната нефтохимия.

Като имам предвид горното убедено препоръчвам на уважаваните от мен членове на научното жури да гласуват положително за присъждане на научната степен „ доктор „ на маг., инж. Георги Стоилов Аргиров.

22.08.2012

София

Рецензент:

(проф.,дхн Слави К.Иванов)