

Решения на дисертационен труд на тема : „ **Нови зависимости за характеризирание на суровините за производство на горива** ”, за придобиване на образователната и научна степен „ доктор „ по научната специалност „ Технология на природните и синтетични горива”.

Дисертант : маг., инж. Росен Коцев Динков.

Рецензент : проф., дхн Слави Кунев Иванов, Сдружение на експертите в България по екотехнологии, 1113, София, ул. Незабравка № 7, бл.51, ет.3, ап. 11, П.К.249, тел. 02 872 42 65, 0897 524 944; E-mail: slavi@scibulcom.net.

Докторантът Росен Коцев Динков е роден през 1976 год. в с.Горна Митрополия, обл. Плевен. Завършил е английска езикова гимназия в гр. Плевен. Продължава образованието си в Университет „ Проф.д-р Асен Златаров” гр.Бургас и се дипломира по специалността „ Технология на нефта и химотология .” Получава диплома за магистър, инженер –химик. Специализирал е във френския и-т по нефта в гр. Руи Малмейзон, Франция.

Започва трудовата си дейност като оператор в производство „ Етилен”. Последователно заема длъжности на координатор на производство, технолог, зам. р-л инсталация, в момента е на отговорната длъжност Ръководител група „ Качество” към технологичния отдел на ЛНХБ. Основната му дейност е да изготвя фирмени технически спецификации на нефтопродукти и изпълняване на лабораторна дейност в услуга на производството.

Владее писмено и говоримо английски език, както писмено и говоримо немски и руски езици.

Дисертационният труд е изготвен в съответствие с правилника на ХТМУ за условията и реда за придобиване на научни степени и съдържа заглавна страница, съдържание, въведение (увод), литературен обзор, раздел посветен на използваните суровини и експериментални методи за анализ, експериментална и изчислителна част (изложение на основните резултати), изводи, приноси и литература.

Във въведението Динков мотивира основните цели на дисертационния труд, които се свеждат до подбор на зависимости за охарактеризиране на основни суровини и полупродукти необходими за производството на горива в нефтопреработването, намиране на нови зависимости за прогнозиране основните показатели на горива, съдържащи алтернативни компоненти. С помощта на собствени експериментални данци и такива от литературни извори си поставя за цел да провери приложимостта на предложени в изследванията на други автори корелации и при

необходимост те да бъдат така модифицирани, че да се получават удовлетворителни за нефтопреработването резултати.

Литературният обзор е изложен на 29 стандартни страници и съдържа 6 основни раздела и заключение. Дисертантът подробно и критично е обосновал необходимостта от лабораторно охарактеризиране качеството на изходните суровини, използвани в нефтената промишленост, за осигуряване на технологична устойчивост при тяхното преработване до целеви продукти. Той справедливо отбелязва големия разход на финансови ресурси и време за извършване на този процес и мотивира необходимостта от внедряване на изчислителни методи за добиване на нужната информация. Динков правилно интерпретира литературните източници, които диференцират нефтените фракции на такива съдържащи до C_6 въглеродни атоми и на фракции съдържащи C_{7+} въглеводороди. Първата категория е напълно дефинирана, което е потвърдено и от него чрез демонстриране резултатите за състава на бензини при преработване РЕС-руска експортна смес- Табл. 6. Втората група въглеводороди е с изключително сложен състав и практически не може да се раздели със съвременни средства до индивидуални представители, за да могат фракциите, които ги съдържат да бъдат напълно охарактеризирани с напълно сигурно определени плътности, молекулни маси, вискозитети, температури на кипене и др. За да се дефинира тази част от петрола в обзора са проучени и анализирани три подхода: характеризиране на посочената фракция чрез представянето и във форма на псевдокомпоненти, изучаването и като непрекъсната система, или представянето и във формата на система от реални компоненти. Динков анализира също така предложените методи за определяне на физикохимичните отнасяния на нефтени фракции- моделът на Рирази, методът $n-d-M$ на Van Nes и Van Westen, тези на Даубер, Фрайбак и Гусенс. Той критично оценява възможностите на описаните в литературата представи.

В обзора е отделено място и на възможностите за използване на алтернативни биокomпоненти като съставна част от съвременните дизелови горива, окислителната им стабилност, както и стандартите предложени за определяне на индукционните периоди, термостабилността, сроковете за съхраняване, фотоотнасянията на утайки върху филтри при окисляване на биодизел, наличието на екзотермични процеси. В този раздел е демонстрирана висока степен на ерудиция от страна на кандидата, добро познаване на основните стандартни методи за определяне на най-проблемния показател на биодизеловите горива- окислителната и термоокислителна стабилности и срокове за съхраняването им. В последните глави на обзора е дискутиран проблемът за намаляване на съдържанието на бензен в атмосферата на големите градове и промишлени центрове, както и връзката на този параметър със

съдържанието на бензен в произвежданите съвременни автобензини и наличието на предшественици виновни за образуването му при експлоатацията на инсталации за каталитичен реформинг. Разгледани са обстойно технологичните решения за понижаване съдържанието на бензен при реформирането на бензинови фракции в посочените по-горе технологични съоръжения..

Обзорът завършва със заключение и формулиране на задачите в дисертационния труд. Тези раздели отговарят напълно на написаното в него и определят насоките на изпълнението на експерименталната и изчислителна част в дисертационния труд.

Като препоръка към дисертанта за бъдещата му дейност бих си позволил да отбележа следното: Динков демонстрира завидна ерудираност в полето на корелационния анализ и моделирането на зависимости позволяващи получаването на ценни данни за проектиране, или въвеждане на оптимални технологични решения, но се е ограничил в анализа си само върху методи предлагани от различни групи автори в областта на нефтопреработването. Световната практика разполага с арсенал от методи за прогнозиране свойствата на органични съединения, фармацевтични и парфюмерийни препарати, замърсяване на околната среда като QSARs, системи от невронни мрежи, квантовохимични пресмятания и др. Те вече започват да навлизат и в практиката на нефтопреработването. Считам, че разширяването на корелационния арсенал чрез внедряването на посочените изчислителни методи в ЛНХБ ще доведе до получаването на по-вече и по-достоверна информация. Още по-вече, че в страната са налице специалисти в посочените направления.

В глава 2 са представени обобщени резултати за качеството на изходните суровини и методи за анализ. Дадени са характеристиките на по-вече от 20 типа петроли, плътностите на тесни фракции от четири вида нефт, съдържанието на сяра в тях, данни от анализа на дизелово гориво и биодизел, както и въглеродородният състав на бензини при преработване на РЕС. При демонстриране на плътностите на тесни фракции се твърди, че те са в границите на 20° С, но това не винаги е спазено в табл. 2.3, без да е дадено обяснение на причината за различията в обхвата на фракциите. Събраните данни в гл.2 са солидна основа за провеждане на изследванията описани в следващите глави на дисертацията.

В глава 3 са проведени основни изследвания по симулиране на кривите на ИТК за различни типове нефт. Използвани са два метода за възпроизвеждане на връзката на ИТК от процентния добив на дестилат: метода на Риazi и функция на „ гама разпределението”. При описание на метода на Риazi липсва обосновка защо за P_0 стойностите в уравнение 3.1 се приемат тези за метилпропана- температура на кипене и плътност, при което параметърът В се превръща в постоянна величина. Динков доказва, че при изчисляване на температурите на кипене на фракции от

различни типове нефт, модифицираният от него метод на Риози, сравнен с този на гама разпределението, табл.3.3 осигурява значително по-добри резултати. За отбелязване е, че изследваните в дисертацията типове нефт са представители от различни географски ширини и включват за първи път такива, които се преработват в ЛНХБ. На стр. 58 са обсъдени онези типове, които попадат извън интервалите на възпроизводимост изисквана от ASTM D 2892 и ASTM D 5236 и се достига до извода, че използването и на двата метода с едно неизвестно в основната им зависимост водят до значими отклонения. Дисертантът доказва, че при използване на уравнението на Риози, модифицирано с две неизвестни, се получава много добра корелация между експериментално определените данни за ИТК и изчислените - корелационният коефициент надвишава 0.99 (Табл.3.4), като за коефициента B_T се доказва, че не е с постоянна стойност, а с такава, която варира в определен интервал. Динков продължава да търси и други възможности за бързо определяне параметрите A_T и B_T . За целта се възползва от възможностите на експресните методи на стандарти EN ISO 3405 и EN ISO 3675 и извежда зависимости с помощта на множествена нелинейна регресия. Изчисленията по този начин добиват на отделните фракции в различни петроли (общо 27 на брой – Табл.3.5) показват много добра сходимост между експеримента и теоретичните стойности в 9 от случаите. При останалите примери се наблюдава голяма неточност при определяне добивите за фр. $360^\circ - 540^\circ \text{ C}$. Не е потърсено обаче обяснение за наблюдаваните сериозни отклонения (също и за по-виско кипящите фракции), което очевидно следва да се свърже и с специфичния състав на изследваните типове нефт.

В следващите раздели на гл.3 са извършени изследвания по симулиране на разпределението на относителните плътности, както и това на сяръното съдържание в различни образци от нефт.

Динков доказва, че по метода на Риози с две неизвестни и променлив параметър $B_{d,20}^4$ могат да се получат резултати с висока стойност на коефициентите на корелация ($R = 0,99$) и напълно удовлетворителни за практическо използване. Той доказва също наличие на зависимости между вискозитета и специфичната плътност, зависимост на съдържанието на метали от плътността, същото за асфалтени и на кокс по Конрадсон. На продемонстрираните графики за посочените зависимости (Фиг. 3.5, 3.6, 3.7,) се наблюдават области на най-голямо разсейване при плътности със стойности от 0,84 до 0,88, за което липсва обяснение в дисертацията.

Дисертантът е съумял да преодолее неточностите при определяне на сярата в нефтени фракции с уравненията на Риози, като въвежда нов критерий: процентото съдържание на сяра в дадена нефтена фракция към това на процентото съдържание на същия показател в три вида нефт.

Освен това се въвежда диференцирано определяне на процентното съдържание на сяра в три широки фракции: нк – 300° C ; $300 - 400^\circ \text{ C}$ и

400- 540° C . Чрез тези нововъведения се демонстрира наличието на минимални погрешности при определяне съдържанието на сяра: в рамките на 0,02 до 0,06 %.

В раздел 3.2 дисертантът се заема с трудната задача да определи влиянието на нестабилизиращи и стабилизиращи с инхибитори биодизелови добавки върху окислителните стабилности на смеси от биодизел с конвенционално дизелово гориво, произвеждано ЛНХБ.

Динков подлага на обсъждане образуването на утайки в биодизелови горива при окисляването им с атмосферен кислород. Той отбелязва, че този показател не винаги може да отрази правилно склонността към окислителна развала на биогоривото и негови смеси с конвенционално дизелово гориво. Причината според него се крие в получаването в резултат на окислителния процес на полимерни полярни продукти, които се разтварят в биодизела и по този начин се завоалира образуването на филтровални и полепнали върху съда отложения . За да прецизира този анализ той предлага да се утаяват полярните съединения с изооктан (неполярен разтворител) като се приеме, че общото им количество ще бъде сума от филтровалните, полепналите и пресечените с изооктан утайки. Следва обаче да се отбележи, че в изходния биодизел са налице полярни съединения под формата на моноглицериди, диглицериди ,глицерол и фосфолипиди, които също ще бъдат утаени със изооктан и това ще постави под съмнение , дали получените утаени продукти са резултат на окислителния процес или са сума от неполярните изходни компоненти и новообразуваните се оксидати.

Изследвани са зависимостите на основните показатели, характеризиращи склонността към окисляване на смеси от дизелови горива с биокomпонент - иодно число, плътност, киселинно число, кинематичен вискозитет, съдържание на пероксиди- в зависимост от съдържанието на биодизела в пределите от 5 до 30 % за окислени и неокислени проби. Доказано е, че се получават линейни зависимости , както при неокислените, така и при окислените представители, но при окислените наклонът на правите е с многократно по-голям ъглов коефициент

При използване на инхибиращи с антиокислителни присадки биогорива (антиоксиданти BioStable 403E; Lubrizol 8417 A; Kerobit TP 26) се регистрират незначителни разлики между окислените и неокислени образци, което доказва наличие на висока ефективност на антиоксидантите . Динков доказва също , че компонентният състав на конвенционалното дизелово гориво оказва съществено влияние върху стабилността на смесените горива. Понижаването на сярдото съдържание в дизеловото гориво (горива с ултраниско съдържание на сяра — под 10 ppm) , както и на полициклените аренови въглеводороди води до понижаване на индукционните периоди на изследваните образци.

В глава 3.3 Динков се заема да обоснове възможностите за редуциране съдържанието на бензен в произвежданите в ЛНХБ бензини в съответствие с изискванията на стандарт EN 228 (съдържание на бензен под 1 % об.). Той доказва, че основна причина за повишаване съдържанието на бензен в реформинговите бензини представляват предшествениците циклохексан, метилциклопентан и бензен. Оказва се, че количеството на фракцията 60- 85° С, съдържаща тези съединения, е приблизително постоянна величина за петролите доставяни от Русия и се намира в границите от 40 – 53 %. Тези данни са позволили на дисертанта да изведе зависимост, с помощта на която е възможно да се определи количествено съдържанието на предшественици в бензиновите дестилати от различни типове нефт. Основавайки се на тези изходни данни са разработени модели на ректификационни колони и свързаните с тях допълнителни апарати, въз основа на които процесите на реформинг могат да се модифицират успешно и да се редуцира съдържанието на бензен в реформатите, като се осигури и висок добив на реформираните бензини. Посоченият подход е приложен за дестилационните колони в инсталациите « Хидроочистка» и « Атмосферна дестилация» в производство « Каталитичен реформинг» в ЛНХБ .

По хода на изложението на настоящата рецензия съм се постарал да посоча приносите на дисертанта, поради което няма да ги изброявам допълнително. Още по-вече, че те са правдиво изложени на стр. 114-115 в дисертацията и на стр 63-64 в автореферата. Последният отразява правилно написаното в дисертацията и облекчава читателя при разбор на математическия апарат в нея.

Във връзка с дисертационния труд са отпечатани 5 научни съобщения в реномирани списания в странство и е изнесен един доклад пред международна конференция в гр. Братислава. Статията с автори Динков, Христов, Стратиев, Бойнова във Fuel, 2009 год., вече е цитирана 18 пъти положително от чуждестранни автори.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дисертационният труд « Нови зависимости за характеризиране на суровините за производство на горива » с автор маг.,инж. Росен Коцев Динков отговаря напълно на изискванията посочени в т.11 от Правилника на ХТМУ за условията и реда за придобиване на научни степени .

Отправените критични бележки имат по-вече характер на препъръки за бъдещата дейност на дисертанта и в никакъв случай не умаловажават сериозните приноси в дисертационния труд.

Резултатите на Динков са широко оповестени в научната литература и са получили положителни отзиви. Дисертантът се е изявил като ерудиран и висококвалифициран специалист в областта на корелационния анализ в петрохимията, поради което убедено го препъръчвам на уважаваните от

мен членове на Научното жури да гласуват положително за присъждане на научната степен « доктор » на маг.,инж. Росен Коцев Динков.

06.02.2012

София

Рецензент:

(Проф.д-р Слави К.Иванов)

