

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема „Изследване на конверсията на тежки нефтени фракции при процесите термичен крекинг, каталитичен крекинг и хидрокрекинг“, представен от маг. инж. Радослава Валентинова Николова за придобиване на образователна и научна степен „Доктор“ по докторска програма „Технология на природните и синтетични горива“, професионално направление 5.10. *Химични технологии*, област на висшето образование 5. *Технически науки*

Рецензент: доц. д-р инж. Кирил Станулов, ХТМУ,
назначен съгласно Заповед № УД-242/27.11.2018 г.
на Ректора на Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ - Бургас

Биографични данни за докторантката

Докторантката инж. Радослава Николова е родена през 1989 г. Висшето си образование завършва през 2014 г. в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ - Бургас като инженер-химик с ОКС „Магистър“ по специалност „Органични химични технологии“. В периода 2014 - 2017 г. е редовен докторант, а в момента работи като химик в катедра ОХТ и ХИ към университета. Научни ръководители на докторантката са проф. д-р Магдалена Миткова и доц. д-р инж. Дичо Стратиев.

Структура, цел и актуалност на дисертацията

Дисертационният труд на инж. Николова е написан на 161 страници, в т.ч. 35 таблици и 46 фигури. Той съдържа увод, литературен обзор, експериментална част с резултати и обсъждане, изводи, научно-приложни приноси и библиографска справка с 314 литературни източника.

Основната цел на дисертацията е изследване степента на конверсия на вакуумни остатъци от различен произход и нейната зависимост от физикохимичните характеристики, състава и реакционната способност на суровините в условия на каталитичен крекинг, висбрекинг и хидрокрекинг в кипящ слой. В съвременните нефтени технологии преработката на тежките остатъци придобива все по-голямо значение поради влошаващото се качество на добивания суров нефт и едновременно с това нарастващото търсене на горива с повишени екологични изисквания. Световните запаси на тежки видове нефт към момента се оценяват на 840 млрд. тона или 4,5 пъти повече от запасите на конвенционалните видове нефт с нисък или среден вискозитет, което предполага, че през следващите години тежките нефтове ще бъдат основна суровина за рафинериите. В голямата си част тежките остатъчни фракции от първичната и вторична преработка се конвертират в инсталациите за каталитичен крекинг, висбрекинг и хидрокрекинг, чиято рентабилност зависи от състава и физикохимичните свойства на остатъците, степента на конверсия, добивите и качеството на крайните продукти (светли горива, котелно гориво и

др.). През последните години установяването на зависимости между тези фактори придобива все по-актуално значение поради променящата се суровинна база на рафинерийте и възникващите при това технологични проблеми в инсталациите. Изследванията в настоящата дисертация са насочени към анализ и оценка на поведението на вакуумни остатъци (ВО) от различен произход и възможната степен на конверсията им в лабораторни и промишлени условия, което е актуален подход с научно-приложно значение за нефтената технология.

Литературен обзор и обосновка на изследванията

Литературната справка съдържа значителна по обем и качество научна и технологична информация за преработката на тежките нефтени остатъци чрез термични и термо-каталитични процеси. В нея докторантката е представила обобщени данни за сложния състав на тези фракции, наблегнала е на проблемните им характеристики, в т.ч. съдържание на асфалтени, сяра, метали и други примеси с негативно влияние върху конверсията и качеството на продуктите. В обзора са описани технологиите, особеностите и суровинната база на съвременните процеси за преработка на тежки фракции, както чрез декарбонизация на остатъците, така и чрез конверсията им в присъствие на водород. Особено внимание е отделено на свойствата на суровините и влиянието им върху конверсията и добивите на целеви продукти при тези процеси. При каталитичния крекинг е акцентирано върху корелациите между добив на бензин, лек газьол, кокс и реакционната способност на НАСА - фракциите, влиянието на плътността на суровината, съдържанието на водород, арени, азот, както и необходимостта от по-толерантни към метали и асфалтени катализатори. Показано е също така, че при термичен крекинг (респ. висбрекинг) допустимата конверсия на остатъчните суровини зависи предимно от стабилността и склонността им към коксообразуване, които се подобряват с повишаване на съотношението смоли/асфалтени. Отбелязано е, че реакционната способност на суровините (гудрони) не корелира със съдържанието на НАСА фракции в тях, което е показателно за сложния характер на процесите при термичната конверсия. Изтъкнато е, че при хидротретирането и хидрокрекинга на тежки нефтени фракции склонността им към седиментиране е проблемно свойство на тези суровини. В тази посока са обобщени редица изследвания на наши и чужди автори, които определят ключовата роля на колоидната стабилност на нефтените остатъци в условия на термична и каталитична конверсия. Подробно са описани характеристиките на колоидната стабилност и методите за определянето им, което потвърждава значимостта на този важен показател.

В обзора докторантката цитира над 300 източника, публикувани основно в специализирани издания, което показва добрата ѝ осведоменост по тематиката. При написването му, тя е показала задълбочени знания в областта на нефтопреработването и аналитични умения да обобщава големи масиви от данни по темата на дисертацията, което и е позволило да формулира изводите от справката и до конкретизира задачите си по темата на дисертацията.

Експериментални резултати и приноси на дисертационния труд

Експерименталната част на работата включва определяне на характеристични параметри на суровини за каталитичен крекинг, провеждане на термичен крекинг в лабораторни и промишлени условия, хидрокрекинг в пилотна и промишлена инсталация (раздел III) и обсъждане на резултатите (раздел IV). Основните задачи на изследванията се свеждат до предсказване на добивите при каталитичния крекинг на остатъчни суровини чрез корелационни зависимости с достъпни физични характеристики, изследване реакционната способност и стабилност на вакуумни остатъци при термичната им конверсия, установяване влиянието на качеството на суровините за висбрекинг и хидрокрекинг върху конверсията и качеството на продуктите, в т.ч. и на котелното гориво.

Резултатите от тези изследвания могат да бъдат обобщени, както следва:

1. Изчислени са характеристичните параметри на суровини за каталитичен крекинг (ККФ) като са използвани публикувани данни за физикохимичните свойства и добивите на продукти от крекинга на 24 деасфалтизирани вакуумни остатъка (таблици 2 и 3). Чрез корелационен анализ е установено, че ареновият въглерод, съдържанието на водород и характеризиращият фактор K_w на остатъците корелират най-добре с конверсията на продукти, кипящи до 210°C и 350°C. Изведени са регресионни уравнения, които позволяват прогнозиране на конверсията и добива на продукти от крекинга (газ, бензин, лек и тежък каталитичен газьол и кокс) от съдържанието на аренов въглерод и водород. Констатирано е негативното влияние на арените и смолите в суровините върху прогнозните параметри на крекинга (таблици 7 и 8, уравнения 56 - 65). Показано е, че прогнозираните добиви са съпоставими с тези, получени от други автори при използване съдържанието на НАСА фракции (таблица 9), което е нов подход с възможности за по-бърз контрол на качеството на суровините за ККФ, поради използването на молекулната маса и плътността им, вместо трудоемкото и продължително определяне на груповия им въглеводороден състав.

2. Изследвана е реакционната способност и стабилност на 13 вакуумни остатъци от различен произход при термичната им конверсия в лабораторни условия. Определени са скоростните константи на конверсията и чрез корелационен анализ на кинетичните и характеризиращите параметри на суровините е установено, че колоидната стабилност на остатъците (S-стойност) е определяща за термичната им реакционна способност, докато НАСА анализът не дава достатъчно информация за конверсията (фиг. 25, 26; таблици 10, 11, 12). Доказано е, че разтворимостта на асфалтените намалява линейно и не зависи от вида на технологията (висбрекинг или хидрокрекинг), и че вакуумният газьол в остатъците влияе негативно върху колоидната им стабилност, което е потвърдено при изследването на Уралски вакуумен остатък, негов висбрекинг остатък и неконвертирал остатък от Н-ойл хидрокрекинг (фигури 30, 31, 32; таблица 13). Чрез деасфалтизация на остатъците е показано, че с увеличаване на конверсията кинематичният вискозитет, респ. средната

молекулна маса на малтеновата фракция намалява, а разтварящата ѝ способност (S_o) се подобрява с увеличаване съдържанието на асени и смоли в нея, което повишава общата колоидна стабилност на остатъка (S -стойност). Въз основа на тези изследвания е установено, че в сравнение с разтварящата способност на малтените (S_o), намаляващата разтворимост на асфалтените (S_a) има изпреварващо влияние върху ускорената редукция на колоидната стабилност с увеличаване конверсията на вакуумните остатъци (фигури 32, 33, 34).

Изследвана е зависимостта на вискозитета на неконвертирания остатък и конверсията на вакуумни остатъци в промишлени условия от качеството на суровините за висбрекинг. За целта са използвани 9 индивидуални вакуумни остатъка и 8 техни бленди, преработени в промишлената инсталация за висбрекинг на Лукойл Нефтохим Бургас, на които са определени дестилационните характеристики, плътността, параметрите на колоидната им стабилност (S -стойност, S_a , S_o), условия и динамичен вискозитет, съдържанието на асфалтени и НАСА фракциите, както и други характеристики (таблици 14 и 15). Чрез сравнителни вискозиметрични изследвания е установена много добра корелация между условия и динамичен вискозитети на вакуумните остатъци и тези на висбрекинг остатъците при 100°C , съдържащи постоянно количество дизелова фракция (около 8 % об.). Поради силно вискозния характер на вакуумните остатъци и влошената им течливост целесъобразно е използван методът на разреждането им с ТКГ, който дава по-надеждни резултати при определяне на динамичния вискозитет на смесите, вместо трудното и почти невъзможно измерване на условните вискозитети (фигури 35-38).

Чрез корелационен и интеркритериален анализи на осем вакуумни остатъка е установена статистическа зависимост между конверсията им и съдържанието на сяра и водород, както и разтварящата способност на малтените (S_o). Макар и слабо изразени, тези зависимости показват, че водородът и разтварящата способност на малтените (S_o) оказват положително влияние върху конверсията, докато съдържанието на сяра има негативен ефект. На базата на сравнителен НАСА анализ на вакуумни остатъци и неконвертиралите им висбрекинг остатъци е констатирано, че по-високото съдържание на асфалто-смолни фракции в изходните суровини генерира повече асфалтени при теричната им конверсия. Показано е също така, че повишаването на вискозитета на суровините с увеличаване на асфалтените в тях може да се опише с полином от втора степен и, че отклоненията от тази зависимост на вторичните остатъци от висбрекинга се дължат на по-ниската молекулна маса на конвертиралите асфалтени или различната им химическа структура спрямо тази в изходната суровина (таблици 18,19; фигура 39).

3. Чрез пилотни и промишлени тестове на различни суровини за хидрокрекинг е установена възможност за увеличаване капацитета на Н-Ойл инсталацията в ЛНХБ. За целта в лабораторни условия са крекирани три проби суровини, съдържащи съответно 100 % ВО, 75 % ВО + 25 % вакуумен газьол (ВГ) и 50 % ВО + 50 % атмосферен остатък (АО). Всички суровини съдържат още 5 % ТКГ и 3 % шлам от каталитичния крекинг. В резултат е показано, че добавянето на по-леките фракции намалява конверсията на вакуумния остатък, а чрез кинетични изследвания за температури 405°C , 410°C и 418°C е намерено,

че конверсията на тези суровини е адекватна на реакции от дробен порядък (около 1,5). Чрез интерполация на добивите при постоянна конверсия на трите суровини 70 % е установено увеличаване количеството на целевите продукти от хидрокрекинга и подобряване качеството на дизела и вакуумния газьол (по-ниска сяра и азот), което е важно и необходимо изискване за последващата им преработка (хидроочистка и каталитичен крекинг). Неконвертиралите вакуумни остатъци също са с по-ниска сяра, имат по-наситен характер и по-малко съдържание на асфалтени. Атмосферните им остатъци (360^{0+}) не показват тенденция за увеличаване на седименти спрямо тези в остатъка на пробата 100 % ВО, което е важна индикация за седиментообразуването в инсталацията при преработката на смес от ВО и вакуум газьол (таблици 21 - 29; фигури 40 - 44). При промишлен хидрокрекинг в Н-Ойл инсталацията на ЛНХБ на суровина 100 % ВО и 14 % ТВГ (фракция 510-540°C) са получени данни за добивите на целеви продукти, които потвърждават резултатите от лабораторните опити, в т.ч. и съотношението между конверсията на остатъка и дестилатния газьол (съответно 1.8 и 1.7). ТВГ присъства в сместа като добавка към ВО, вследствие промяна в режима на вакуумните инсталации (подрязване температурата на кипене на конвенционалния вакуум газьол), с което натоварването по суровина на крекинга, респ. капацитета му се увеличава с около 40 т/ч при допустимо съдържание на седименти в неконвертирания остатък, спрямо това при конверсията на 100 % ВО (таблица 30).

4. При получаване на тежко котелно гориво чрез смесване на неконвертирания остатък от Н-Ойл процеса и висбрекинг остатък е установено нарастване на седиментите до 2,5 %, при допустимо съдържание от 0,1 %, поради несъвместимост на остатъците, независимо от балансираните им характеристични показатели. Доказано е, че основна причина за това е ниската разтворимост на асфалтените от висбрекинг остатъка в неконвертирания Н-Ойл остатък, който е с високо съдържание на наситени въглеводороди. Установени са възможности за намаляване на седиментите в котелните горива чрез разреждането им със значително количество ТКГ (над 2 пъти), а също така и чрез одестилиране на фракцията, кипяща до 540°C от атмосферния остатък на Н-Ойл хидрокрекинга (таблици 31-35; фиг.45, 46).

Изводите правилно отразяват резултатите от изследванията, но някои от тях можеха да бъдат обединени, напр. изводи 1 и 3 и изводи 13,14 и 15.

Като цяло, дисертационният труд е написан много добре, резултатите са интерпретирани компетентно и подчертават научно-приложните приноси на работата. Те са от значение за вторичната преработка на нефтените остатъци, защото разкриват възможности за оптимизация на конверсията, добивите и качеството на целевите продукти в инсталациите за каталитичния крекинг, висбрекинг и Н-Ойл процеса.

Критични бележки и въпроси по дисертацията

В изложението са допуснати някои пропуски в димензиите на отделни величини, напр. динамичният вискозитет е даден в *cP*, вместо в *mPa.*, на стр. 92 кинематичният

вискозитет е в mm^2/s , а не в mm^2 , в таблица 22 няма означение за процентното съдържание на шлама и ТКГ, в текста на стр. 137 не се разбира кое е първото гориво и кое второто. Допуснати са и някои повторения, които излишно натоварват текста, а обзорът е излишно разширен с описание на някои процеси (деасфалтизация, коксуване и др.). Тези забележки не променят отличното ми впечатление от дисертационния труд на Радослава Николова, който впечатлява с обема и качеството на изследванията. В съвместната си работа с колегите от изследователската лаборатория на ЛНХБ тя е успяла да усвои сложния анализ на тежките нефтени остатъци и успешно да го приложи в изследванията си по темата на дисертацията.

По дисертацията имам следния въпрос: Как е определена конверсията от НАСА данни в таблица 9, стр.76 ?

Автореферат, публикации и цитати

Авторефератът е добре структуриран и коректно отразява резултатите от изследванията.

По дисертацията докторантката е представила 4 публикации. Три от тях са публикувани в реномирани списания с висок импакт фактор (1 в *Fuel* и 2 в *Fuel Processing Technology*, а четвъртата е приета за печат в реферираното списание *Journal of Oil, Gas and Coal Technology*). По тези публикации са забелязани общо 23 цитата (12 за работата във *Fuel*), което показва значимостта и високото качество на изследванията.

Заклучение: Дисертационният труд на маг. инж. Николова представлява задълбочено и системно изследване на конверсията на тежки нефтени остатъци при каталитичен крекинг, висбрекинг и хидрокрекинг. Той съдържа достатъчно по обем и качество резултати с научно-приложно значение за оптимизацията на термичните процеси в нефтепреработването и напълно отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника на Университет „Проф. Асен Златаров” - Бургас за придобиване на докторска степен. Тези констатации и приносите на дисертацията ми дават основание убедено да предложа на Почитаемото научно жури да присъди на инж. Радослава Валентинова Николова образователната и научна степен „Доктор”.

София, януари, 2019 г.

Рецензент

Подпис заличен,
чл.2 ЗЗЛД