

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема „ Корелиране и моделиране на тежки нефтени остатъци от различен произход и на получените от тях фракции”, представен от маг.инж. Таня Тенчева Цанева за придобиване на образователна и научна степен „ Доктор” по научна специалност „Технология на природните и синтетични горива”, шифър 02.10.23, 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-327/21.12.2017 г. на Ректора на Университет „ Проф.д-р Асен Златаров” – Бургас  
доц.д-р Магдалена Миткова

### *Биографични данни за докторантката*

Докторантката инж. Таня Цанева е родена в гр. Казанлък. Висшето си образование завършва през 2013 г. в Университет „ Проф.д-р Асен Златаров” – Бургаското инженер-химик с ОКС „ Магистър” по специалност „ Органични химични технологии”. В периода 2014-2017 г. е редовен докторант към катедрата по „Индустриални технологии и мениджмънт”, а в момента е инспектор в Центъра за кариерно развитие на университета. Научни ръководители на докторантката са доц.д-р Магдалена Миткова и доц.д-р инж. Дичо Стратиев.

### *Структура и актуалност на дисертацията*

Дисертационният труд на инж. Цанева е написан на 138 страници, в т.ч. литературен обзор, експериментална част, приноси и изводи. Съдържа 33 таблици, 32 фигури, цитирана литература от 312 източника, декларация за оригиналност и списък на публикации и цитати по дисертацията.

Основната цел на изследванията в дисертацията е охарактеризирането на тежки нефтени остатъци от първичен и вторичен произход като суровини за термичните и термокаталитични процеси в нефтопреработването. Подборът и качеството на тези остатъци е от първостепенно значение за оцеляването и конкурентността на всяка съвременна рафинерия, защото тези фактори са решаващи за рентабилността и ефективността на производствените инсталации. Едновременно с това рафинериите са изправени пред редица предизвикателства, свързани с динамично променящата се цена на нефта в световен мащаб, задълбочаващата се тенденция за преработка на тежки видове нефт и едновременно с това на повишените екологични изисквания към качеството на моторните и промишлени горива. В съвременното нефтопреработване успешното решаване на тези проблеми е немислимо без задълбоченото изследване и охарактеризиране на тежките нефтени остатъци, без установяване на надеждни взаимовръзки между физикохимичните им свойства, елементен състав и други характеристики с пряко значение върху конверсията на суровините и химическата им трансформация във високостойности

продукти. Ето защо, изследването на тежките нефтени остатъци придобива все по-актуално значение, както от научна гледна точка, така и от практическото му приложение. В резултат се натрупват огромни масиви от данни, базирани на комплекси от аналитични, спектрални и математични методи, които дават ценна физична, химическа и молекулна информация за остатъците и техните фракции, която рафинериите ползват предимно като зависимости между свойствата на суровините, защото не разполагат със специализирано инструментално оборудване. В тази връзка установяването на възможности за корелация и моделиране на свойствата на суровините, в т.ч. и на тежки остатъци от висбрекинг и хидрокрекинг, чрез използване на достъпни за рафинериите методи за анализ намирам за актуално, целесъобразно и важно за науката и практиката изследване.

### *Литературен обзор и обосновка на изследванията*

В литературния обзор докторантката е разгледала подходите за охарактеризиране на тежките нефтени остатъци по физикохимични свойства, по групов въглеродороден състав, чрез инструментални методи за анализ и с помощта на молекулно моделиране. При анализа на тези подходи инж. Цанева е използвала данни и резултати публикувани през последните 10-15 години в над 250 специализирани списания, повечето от които с висок импакт фактор ( Fuel, Energy Fuels, Fuel Processing Technology и др.), което е важна индикация за нейната осведоменост и компетентност в изследваната област.

В обзора е коментиран твърде големият диапазон в стойностите на физикохимичните показатели на вакуумни остатъци, кипящи над 565 °С, което затруднява използването им за прогнозиране на технологичното им поведение. По-съществено внимание е обърнато върху използването на груповия състав за охарактеризиране на тежките остатъци и конкретно на метода SARA ( в дисертацията е възприето българското наименование НАСА – наситени, арени, смоли и асфалтени). Акцентирано е върху получаването на фракциите и по-специално на утаяването на C<sub>3</sub>-, C<sub>5</sub>- и C<sub>7</sub>асфалтените с пропан, пентан, н-хептан и разделянето на малтевата фракция с адсорбционна хроматография, влиянието на разтворителите върху молекулната маса на асфалтените, съдържанието на водород, въглерод в ароматните им структури и други свойства. Констатирани са противоречиви данни в литературата за молекулната маса на асфалтените, както и широкото приложение на SARA данните за изследване кинетиката на конверсията на тежките остатъци, ефекта от качеството им върху добивите на продукти, колоидната стабилност на неконвертирания остатък и други параметри. Посочено е, че фракционирането на остатъците е необходимо условие за изследване на сложния им състав с различна инструментална техника, в т.ч. GC-MS, течна хроматография с мас-спектрометрия (LC-MS), ядрено магнитен резонанс, циклотронна мас-спектрометрия с Фурие трансформация ( FT-ICR-MS) и други сложни анализи. С помощта на тези методи е получена ценна информация за разпределението на парафините в наситената фракция и корелацията им с тези във вакуумни газьоли, броя на ароматните

пръстени в ареновата фракция от шлама на FCC, както и нови данни за молекулната структура на асфалтените.

Представени са обобщени данни за приложението на молекулното моделиране при охарактеризиране на тежките нефтени остатъци. В основата си този подход е базиран на математични модели за „молекулна реконструкция” или за „стохастична реконструкция” (вероятностно разпределение на свойства), позволяващи създаването на моделни смеси от съединения, наподобяващи отделните компоненти и свойства на изходната суровина. Използват се широко за моделиране кинетиката на хидроочистните процеси, хидрокрекинга, каталитичния реформинг, забавено коксуване и др. При анализа си, инж. Цанева е изтъкнала предимствата и недостатъците на различните матрични, алгоритмични и други модели, като е показала задълбочени знания в областта на молекулния дизайн на сложни въглеводородни смеси и неговата приложимост в кинетичното моделиране.

Литературният обзор по темата завършва със заключение, което обосновава основните задачи на дисертацията по охарактеризиране на представителна извадка от тежки нефтени остатъци и техни фракции и установяване на възможности за корелация и моделиране на свойствата им.

### ***Експериментални резултати и приноси на дисертационния труд***

Експерименталната част на дисертацията е написана на 74 страници, съдържа описание на използваните методи и процедури за анализ на нефтените остатъци, експериментални данни за свойствата на 72 остатъчни суровини, резултати и обсъждане на корелационни зависимости между свойствата им и приложение на математични модели за симулирано разпределение на свойства (температури на кипене и молекулни маси).

Обект на изследване в дисертацията са вакуумни остатъци, получени от докторантката чрез стандартна вакуум дестилация (ASTM D5236) на 36 атмосферни остатъка от нефтове с различен произход. Груповият въглеводороден състав на вакуумните остатъци (НАСА фракции - наситени, арени, смоли и асфалтени) е определен по използвана в Лукойл Нефтохим Бургас методика чрез утаяване на асфалтените с н-хептан, а останалите групи- посредством адсорбционна хроматография на деасфалтизатите). Плътността и вискозитета на тежките нефтени суровини са определени по разработена в дисертацията процедура чрез разреждането им с тежък каталитичен газьол. Вакуумните остатъци и деасфалтизатите са охарактеризирани по плътност, елементарен състав (C, H, N и S), кокс по Конрадсон, съдържание на НАСА – фракции, колоидна стабилност, съдържание на метали V и Ni и др. (таблици 7, 8 и 9). За целта са използвани стандартни методи и аналитични процедури, които инж. Цанева е описала и усвоила много добре.

В раздел *резултати и обсъждане* е коментирана връзката между свойствата на вакуумните остатъци и техните деасфалтизати чрез съставяне на корелационни матрици (таблици 10 и 11). В резултат е установена зависимост на водородното съдържание и отношението H/C на вакуумните остатъци от плътността им и съдържанието на кокс по



Конрадсон (уравнения 43-46 и фиг.11), както и връзката между коксовото съдържание и плътността на остатъците ( уравнение 47).Тези корелации имат приложно значение и са важни за аналитичната практика в рафинериите, поради достъпността на използваните анализи. Същото се отнася и за установените емпирични зависимости между съдържанието на наситената фракция и асфалтените от съдържанието на водород, плътността и условията вискозитет на вакуумните остатъци, които са новост в анализа на такива суровини (уравнения 48-55 и фиг.11 и 12), а също така и между съдържанието на ароматен въглерод и отношението Н/С (уравнение 58). Установена е връзка между съдържанието на метали (V+Ni) в деасфалтизатите в зависимост от съдържанието им в остатъците и е показано, че в резултат на деасфалтизацията значителна част от металите (44%) се концентрират в асфаленовата фракция, което е от съществено значение за подобряване качеството на вакуумните остатъци (фиг.13).Чрез изследване на четири вакуумни остатъка и техни деасфалтизати, докторантката е получила нови данни за средната молекулна маса на асфалтените (в граници от 664 до 786 g/mol), с което потвърждава резултатите от около 750 g/mol, установени от други автори (таблица 13). Констатира е нарастване на динамичния вискозитет на вакуумните остатъци с увеличаване съдържанието на асфалтени в тях, като тази зависимост е по-слабо изразена при остатъците от вторичната преработка поради частична деструкция на асфаленовата фракция (фиг.14).

В дисертацията си инж. Цанева е определила точността (прецизността) на използваната от нея методика за НАСА анализа, като е изследвала три вакуумни остатъка с различен произход и Н-ойл неконвертирал остатък, съдържащи водород в граници от 10,5% до 12,8% и наситена фракция от 26,5 до 62,9%. Чрез статистическа обработка на данните е установена точност от 1,8% за наситената фракция, 2,4% за ароматната фракция, 1,2% за смолите и 0,7% за асфалтените, която е съпоставима с тази на ASTM D2007 (таблицы 15, 16). Предимството на НАСА процедурата, в сравнение със стандарта, е възможността за определяне на асфалтените в остатъците. Установена е корелационна зависимост между водородното съдържание и съдържанието на наситени въглеводороди във вакуумни остатъци, която може да се използва за проверка на точността на НАСА анализа, а данните от него за по-детайлно проучване на сложната химическа природа на остатъците (фиг.16-19).

Извършени са изследвания за охарактеризиране на тежки нефтени суровини чрез тестване на математичните модели на Riazi, Weibull extreme и Bozzano за симулирано разпределение на температурите на кипене, молекулните маси, физикохимичните им свойства и реактивоспособността на фракциите им. На базата на данни за дестилационни характеристики на 34 атмосферни и вакуумни остатъци (таблицы 20,21,22) е установено, че моделите на Riazi и Weibull extreme предсказват адекватно симулираното разпределение на температурите на кипене и молекулните маси на остатъците, като функцията Weibull extreme предсказва по-точно разпределението на температурите до 770°C и на молекулните маси до 955 g/mol, докато моделът на Riazi е по-прецизен при екстраполацията им над тези стойности (фиг.20, 21, 22 и таблицы 23-30). При други

изследвания на атмосферни и вакуумни остатъци (таблицы 31,32) е установено, че за някои от тях разпределителните модели на Riazі, Weibull и Bozzano не са достатъчно достоверни за симулиране разпределението на физикохимичните им свойства и реактивоспособността на компонентите им (фиг.23-32).

Резултатите от изследванията на докторантката са с научно-приложни приноси, които могат да бъдат обобщени, както следва: създадена е база данни за свойствата на 72 вида тежки нефтени остатъци от различен произход, която допълва и обогатява химическата характеристика на остатъчните суровини, използвани в нефтопреработването; изведени са корелационни зависимости между свойствата на остатъците, които са с приложно значение в аналитичните практики на рафинериите; за пръв път в химията на тежките нефтени суровини са използвани математични модели и тяхната приложимост за симулирано разпределение на температурите на кипене и молекулните маси на тежки нефтени суровини.

### ***Критични бележки, препоръки и въпроси по дисертацията***

По написването на дисертационния труд имам следните забележки: Като обща забележка ще посоча сливането на думи в изложението, което затруднява четенето. На много места в текста некоректно са използвани „молни маси”, „ молна реконструкция”, молна структура” вместо „молекулни маси” и т.н.; на стр.16 в скобата е „въглерод”, а не „водород”; на стр.58, текстът на последния ред е неясен; в таблица 12 на стр.61 не са дадени стойности за Н/С, а са дублирани данните за сяра; на стр.62 номерата на уравненията не съответстват на описаните зависимости; в таблица 16 на стр.77 в последната графа е „точност”( повтаряемост) на ASTM D2007,а не „възпроизводимост”; на фиг.22, стр.95 означенията на зависимостите „а” и „б” са разменени.

При оформянето на работата смятам, че мястото на изследванията по точността на НАСА анализа е в началото на експерименталната част, а не в средата. Изводите съответстват на резултатите от дисертацията, но можеха да бъдат по-добре структурирани и редактирани.

Имам следните въпроси по дисертацията:

- Какво означава съкращението „ВОВ” (стр.2 и др.) ?
- В уравнение (53), стр.64, какво е „ E”?
- Защо вискозитетът на шлама е почти два пъти по-висок от този на вакуумния газбол и от какво зависи – от съдържанието на асфалтените, на водорода или от това на наситената фракция в шлама (таблица 14) ?

Посочените пропуски не променят високата ми оценка на дисертационния труд, който впечатлява с обема и качеството на извършената експериментална работа. При разработването му докторантката успешно се е справила със задачите си, усвоила е редица химически и инструментални методи за анализ, показала е аналитични знания и умения, които успешно е приложила при охарактеризирането на тежките нефтени остатъци и техните фракции.

### *Автореферат, публикации и цитати*

Авторефератът коректно отразява резултатите от изследванията, но при написването му са допуснати някои пропуски, посочени в дисертацията.

Научната продукция на инж.Цанева е с високи наукометрични показатели, които надхвърлят законовите изисквания за докторска степен и са ясна индикация за значимост и качество на резултатите от изследванията ѝ. В съавторство с научните си ръководители и други автори тя е публикувала 4 работи в специализирани списания, от които 1 във *Fuel*(IF=4,6), 1 в *Petroleum and Coal*, 1 в *Petroleum Science and Technology* ( IF=0,307) и 1 в *Erdöl Erdgas Kohle*. По публикациите са забелязани 6 цитата, от които 4 са на работата във *Fuel*.

**Заключение:**Представената ми за рецензия дисертация на маг.инж.Цанева представлява задълбочено изследване на тежки нефтени остатъци и техните свойства. По обем, качество и постигнати наукометрични показатели дисертационният труд 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. Таня Тенчева Цанева образователната и научна степен „Доктор”.

София, януари, 2018 г.

Рецензент:

