

"Проф. 8010 Бургас	"Проф. Асенов" №1
Рег. № 3543 / 13.12.2022 г.	

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационен труд на тема: **Зависимост на действието на процесите „Хидрокрекинг на гудрон Н-oil“ и „Каталитичен крекинг на вакуум-газъл“ от свойствата на суровината и твърдостта на режима в Н-Oil**”, представен от магистър инж. *Васил Коцев Янков* за придобиване на ОНС „Доктор“ по научна специалност: „Технология на природните и синтетични горива“, шифър 02.10.23, професионално направление 5.10. Химични технологии, област на висше образование 5. Технически науки.

Научни ръководители: проф. д-н Дичо Стратиев и доц. д-р Добромир Йорданов.

Рецензент: *доц. д-р Тодор Паличев, назначен съгласно Заповед № УД-282/18.10.2022 г. на ректора на университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас.*

БИОГРАФИЧНИ ДАННИ ЗА ДОКТОРАНТА

Васил Коцев Янков се е дипломирал през 2002 година като инж. химик, магистър по "Технология на нефта и газа", в университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас. Повишавал е квалификацията си в различни международни организации, от които има съответните сертификати. От февруари 2022 година до сега е гл. технолог на комплекс „Първична преработка на нефта“ в „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД, като дейността му включва управление и организация на производствената дейност, в това число ежедневен мониторинг на технологичния процес и анализ на работата на технологичните инсталации.

СТРУКТУРА И АКТУАЛНОСТ

Представената ми за рецензия работа е написана на 165 стр. и съдържа 52 фигури, 28 таблици и библиография от 286 литературни източници. Работата включва: въведение 2 стр., литературен обзор 53 стр. с 286 - литературни източника, експериментална част 20 стр., резултати и обсъждане 55 стр., изводи 2 стр. и приноси 1 стр.

Списъкът на публикациите, включва статии в пълен текст в специализирани списания с импакт фактор и интернет издание – общо 5 бр. Кандидатът е трети автор в три статии и четвърти и шести в останалите две. Съавторството с научните ръководители и други научни работници показва значимостта на провежданите изследвания, но по-правилно би било в отделна статия да се публикува част от дисертацията показваща личния принос на докторанта.

Дисертационния труд е оформен съгласно изискванията и традициите в тази област и покрива наукометричните изискванията.

През 2015 г. в „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД е пуснат в действие комплекса „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“ и усвояването на технологията на хидрокрекинг на гудрон в псевдокипящ слой H-Oil е свързано с много трудности и предизвикателства. Въпреки натрупания опит от работата на инсталация „Каталитичен крекинг“ и продължителните изследвания на технологията H-Oil в световен мащаб все още не е изяснено напълно влиянието на вида на суровината и твърдостта на режима върху конверсията на гудрона и качеството на получаваните продукти. В тази връзка темата на дисертацията и проведените изследвания са изключително актуални от научна и приложна гледна точка.

ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

В литературния обзор докторантът много добре описва теоретичните основи на процесите хидрокрекинг и каталитичен крекинг, техните разновидности, видовете катализатори, видовете промишлени инсталации, влиянието на вида на суровината и на технологичните параметри върху протичащите физикохимични процеси. Отделено е внимание и на влиянието на азотните и серните съединения, и на металните замърсители върху катализатора, а оттам и върху работата на инсталацията за каталитичен крекинг.

От анализа на литературата е установено, че реакционната способност на суровината за хидрокрекинг зависи от нейните физико-химични свойства и състав, а те пък от нейния произход. Причината е, че определени съединения действат като инициатори за образуване на свободни радикали и по този начин увеличават конверсията, други пък обратно забавят тези процеси.

В литературата няма еднозначна дефиниция на процеса на седиментообразуване при хидропреработване на нефтени остатъци и независимо от задълбочените изследвания в тази посока, няма установени ясни зависимости за количествено предсказване на това явление в промишлени условия и няма достатъчно информация как влияе качеството на суровината и нейната реакционна способност върху утаяването на асфалтените и седиментообразуването.

Докторантът е проучил голям брой литературни източници и не е намерил достатъчно информация как влияе твърдостта на режима, изразена, чрез повишаване на температурата и удължаване на времето на контакт, върху седиментообразуването при хидрокрекинг на гудрон в псевдокипящ слой на катализатора H-Oil. Не е открил и как влияе добавянето на нанокатализатор HCAT към конвенционалния катализатор върху работата на хидрокрекинг на гудрон H-Oil и свързаните с него процеси в технологичната схема на една рафинерия.

В същото време от литературни източници става ясно, че съставът и свойствата на суровината са ключов фактор за работата на „Инсталация каталитичен

крекинг“. Също така е установена корелации между различни физични свойства и съдържанието на определени компоненти в суровината или отношения между тях с конверсията и качеството на продуктите от каталитичен крекинг.

В литературата, обаче няма достатъчно информация за влиянието на състава и съдържанието на каталитичните отрови в суровините от вторичен произход и по-конкретно от хидрокрекинг на гудрон H-Oil върху работата на каталитичен крекинг. Не е намерена информация как твърдостта на режима в инсталацията за хидрокрекинг на гудрон влияе на качеството на газьоловите фракции, които се използват като суровини за каталитичен крекинг и как тази промяна се отразява на крекинг процесите.

ЦЕЛИ ЗАДАЧИ

В резултат от направените констатации и изводи от прегледа на литературата докторантът си поставя следната цел: *Изследване на влиянието на вида на суровините и твърдостта на режима върху протичащите процеси в инсталациите „Хидрокрекинг на гудрон H-oil и „Каталитичен крекинг на вакуумгазъл“.*

При така поставената цел докторантът си поставя следните задачи:

- да се проведат изследвания и установят зависимости за влиянието на свойствата на гудрона и твърдостта на режима върху реакционната способност и скоростта на седиментобразуване в процеса „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“;
- да се изследва съвместното действие на твърд катализатор върху носител от алуминиев оксид и течен нанокатализатор, съдържащ молибден върху резултатите от работата на промишлената инсталация за „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“ и върху тези от „Каталитичен крекинг тип флуид“;
- да се изследва реакционната способност на вакуумни газьоли, получени от процеса „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“ при преработване на гудрони от различни типове нефт и различна твърдост на операционния режим при процеса „Каталитичен крекинг тип флуид“.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

Изследванията са направени на лабораторни и промишлени инсталации. Проведен е хидрокрекинг на 26 проби гудрон в промишлена инсталация „H-Oil“ в „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“. Смесите от гудрони произхождащи от различни типове суров нефт, са преработени в инсталацията за хидрокрекинг в псевдокипящ слой на катализатора - H-Oil в ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас (ЛНБ). В изследването е използван Ni-Mo катализатор с нисък потенциал за седиментобразуване, както и нанодиспергиран Mo-катализатор HCAT. Пробите от гудрон са охарактеризирани, като са определени физичните свойства влияещи на процесите и съдържанието на наситени, арени, смоли и асфалтени. Определено е и съдържанието на азот, сяра и метали, които влияят негативно върху активността на катализатора. Изчислена е конверсията на

всяка проба гудрон и чрез нея е определен индексът на реактивност, като се използва конверсията на референтен вакуумен газьол. Определено е и съдържанието на седименти и относителното съдържание на такива.

Изследвано е влиянието на твърдостта на режима върху скоростта на седиментообразуване чрез използване на данни от лабораторна и промишлена инсталации за хидрокрекинг на гудрон. Изчислявана е конверсията на суровината и конверсията на асфалтените. Определени са общите съществуващи седименти (TSE) и общия потенциал за образуване на седименти (TSP) при смеси на частично блендирано котелно гориво с дестилатни нефтени фракции

Проведени са и хидрокрекингексперименти с добавяне на нанокатализатор **НСАТ** в пилотна и промишлена инсталации с псевдокипящ слой на твърдия катализатор.

Лабораторните крекингексперименти са извършени с трите газьола от H-Oil: тежък атмосферен газьол (ТАГ), лек вакуумен газьол (ЛВГ), тежък вакуумен газьол (ТВГ) и с деасфалтизиран продукт от дъното на вакуумната колона. Използван е промишлен равновесен крекинг каталлизатор. Характеристиките му са посочени в дисертацията. Промисленият експеримент в инсталацията „Каталитичен крекинг“ е проведен със същия катализатор. Суровината за каталитичен крекинг е прякодестилатен вакуумен газьол (фракция 360- 540°C) и газьол от H-Oil, представляващ смес от трите газьола ТАГ, ЛВГ и ТВГ.

За изпълнение на една от поставените задачи, а именно изследване на реакционната способност при крекинг на вакуумни газьоли от H-Oil, получени от различни суровини при различна твърдост на режима са проведени лабораторни крекинг експерименти с 12 проби получени от различни видове нефт.

РЕЗУЛТАТИ

1. Зависимост на реакционната способност и скоростта на седиментообразуване в процеса „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“ от свойствата на гудрони от различен произход и взаимовръзка между различните свойства на суровината за хидрокрекинг на гудрон H-Oil.

Първата стъпка при определяне на влиянието на свойствата на захранващата смес върху реакционната способност при процесите на конверсия на тежки нефтени фракции е охарактеризирането на захранващата суровина. Охарактеризирането на данните за 26-те ВО, показва широк диапазон на вариране на свойствата и състава им. Установено е, че реакционната способност и склонността към образуване на седименти при хидрокрекинг в псевдокипящ слой на катализатора H-Oil на гудрони, произхождащи от различни типа нефт зависи от състава и свойствата на гудрона, а именно: плътност (съдържание на наситени компоненти), съдържание на сяра, азот и асфалтени. Доказано е, че увеличаването на плътността (намаление съдържанието на наситени компоненти) и съдържанието на сяра увеличават реакционната способност на

гудрона и понижават неговата склонност към образуване на седименти при хидрокрекинг на гудрон H-Oil. Ареновите съединения повишават скоростта на верижните реакции. Предполага се, че това е резултат от по-високото съдържание на реактивна сяра в тях. Доказано е, че азотът действа като инхибитор. Асфалтените могат да образуват стабилни радикали и поради това намаляват скоростта на крекинг.

Установена е връзка между реакционната способност на суровината и образуването на седименти при хидрокрекинг на ВО. Вероятно увеличаването на скоростта на реакциите има потискащо действие върху процеса на утаяване.

2. Влияние на твърдостта на режима при хидрокрекинг на гудрон (H-Oil) върху скоростта на седиментообразуване.

Установено е, че за предпочитане е да се увеличава твърдостта на режима в инсталацията за хидрокрекинг на гудрон в псевдокипящ слой H-Oil чрез увеличаване на реакционното време (намаляване на обемната скорост), тъй като при този режим на работа се постига по-висока конверсия при едно и също или по-ниско съдържание на седименти в остатъчните хидрокрекирани фракции.

Потвърдено е, че асфалтените са основната причина за образуването на седименти в хидрокрекираните остатъчни фракции от H-Oil.

Доказано е, че при еднакви други условия съдържанието на седименти в хидрокрекираните остатъчни фракции от H-Oil нараства линейно с увеличаване съдържанието на асфалтени.

3. Изследване на влиянието на нанокатализатор HСAT върху седиментообразуването, конверсията, добивите и качеството на продуктите при хидрокрекинг на гудрон H-Oil, и върху работата на инсталация „Каталитичен крекинг“ (ККФ).

Чрез проведените изследвания в лабораторна пилотна инсталация е установено че, прилагането на нанодиспергиран молибден съдържащ катализатор HСAT значително намалява образуването на седименти в атмосферния остатък (от 0,33 до 0,07%), позволявайки повишаване на реакционната температура и увеличаване на конверсията при хидрокрекинг на гудрон H-Oil. В същото време конверсията на асфалтените при хидрокрекинг на гудрон H-Oil не се влияе от употребата на HСAT.

При анализ на работата на инсталацията „Каталитичен крекинг“ (ККФ) със суровина съдържаща вакуумен газьол от H-Oil без и с катализатор HСAT е установено е че, при съдържание 28% ВГ с HСAT се намалява конверсията в ККФ с 3-4%.

4. Влияние на твърдостта на режима в хидрокрекинг на гудрон - H-Oil върху работата на инсталацията за каталитичен крекинг тип флуид.

Установено е, че увеличаването на реакционната температура при хидрокрекинг в псевдокипящ слой на катализатора H-Oil води до увеличаване съдържанието на ароматни компоненти в газьолите от H-Oil, което понижава нивото на конверсията на вакуумния газьол при каталитичен крекинг и повишава температурата в регенератора

в инсталация „Каталитичен крекинг“ поради по-голямото коксообразуване.

5. *Реакционна способност на вакуумни газьоли от H-Oil, получени при преработване на гудрони от различни типове нефт и различна твърдост на режима в H-Oil при процеса каталитичен крекинг тип флуид.*

Чрез изследване на 12 вида суровини за ККФ е установено, че най-реакционно способните вакуумни газьоли са прякодестилатните. Изучено е и влиянието на вида на суровината върху количеството и качеството на получаваните продукти при ККФ. Доказано е, че реакционната способност на тежки нефтени фракции, произхождащи от „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“ корелира с тяхната 50% температура на кипене (T50%), което е ново за световната наука в тази област.

Авторефератът е оформен много добре и коректно отразява резултатите от изследванията.

ПРИНОСИ

Резултатите от изследванията на докторанта са с научно-приложни приноси, някои от които могат да бъдат обобщени, както следва:

➤ изведено е регресионно уравнение описващо зависимостта между реакционната способност и свойствата на суровината за хидрокрекинг H-Oil, което може да се използва за оценка на икономическата ефективност от преработване на нови алтернативни видове нефт и техните смеси в рафинерията „Лукойл Нефтохим Бургас“ и за ежедневен мониторинг;

➤ доказано е влиянието на качеството на суровината и на твърдостта на режима върху седиментообразуването при хидрокрекинг на гудрон H-Oil риво;

➤ установено е влиянието на твърдостта на режима в инсталацията за хидрокрекинг на гудрон H-Oil върху добива и качеството на газьолевите фракции-суровини за каталитичен крекинг, което позволява да се предсказва поведението на инсталацията за каталитичен крекинг и да се оптимизира съвместното действие на двата икономически най-ефективни процеса за дълбочинно преработване Хидрокрекинг и Каталитичен крекинг в рафинерията „Лукойл Нефтохим Бургас“.

Приносите в дисертацията са с голяма научна и практическа стойност и използването им допринася за реализирането на значителен икономически ефект в „Лукойл Нефтохим Бургас“.

ТЕХНИЧЕСКО ОФОРМЛЕНИЕ, ПРЕПОРЪКИ И ЗАБЕЛЕЖКИ

Дисертацията е оформена много добре. Липсват правописни и пунктуационни грешки. На места са употребени названия извън номенклатурата IUPAC, но използваните названия са изключително популярни в практиката. Няколко таблици (табл. 9, 10, 11, 14 и др.) са озаглавени неправилно. Озаглавени са „Физико-химични свойства“, а става въпрос за въглеродороден състав и други показатели. В някои таблици и фигури не става ясно за какъв вид проценти става въпрос.

Проведени са голям брой експерименти, както лабораторни така и промишлени. Въпреки трудностите при провеждането на промишлени експерименти докторантът е успял да събере много ценна от научна и практическа гледна точка информация. Експерименталните данни са много добре анализирани и са изведени съответните изводи. В тях обаче липсват количествени резултати въпреки, че ги има в дисертацията.

Посочените забележки и препоръки не променят високата ми оценка за дисертационния труд, който ме впечатлява с обема, качеството на извършената експериментална работа и анализът на резултатите. Докторантът успешно се е справил със задачите си, показал е много добро познаване на термokatалитичните процеси при дълбочинното преработване на нефт, което успешно е приложил при разработването на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По обем, качество и постигнати наукометрични показатели дисертационният труд напълно отговаря на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в Университет „Проф. Асен Златаров“-Бургас. Тези констатации и приносите на дисертацията ми дават основание убедено да предложа на Уважаемото научно жури да присъди на **магистър инж. Васил Коцев Янков** образователната и научна степен „Доктор“ по научна специалност „Технология на природните и синтетични горива“.

Бургас, ноември 2022 г.

Рецензент:

/Доц. Т. Паличев/

Подпис заличен
Чл.2 от ЗЗЛД