

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема „Въздействие на процеса хидрокрекинг на гудрон N- Oil върху действието на другите нефтопреработвателни процеси в една съвременна нефтопреработвателна рафинерия „ (Лукойл Нефтохим Бургас АД), представен от маг. инж. Иван Петров Петров за придобиване на образователна и научна степен „ доктор“ по професионално направление 5.10 Химични технологии (Технология на природните и синтетични горива)

Научна организация: Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Бургас

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

Рецензент: доц. д-р инж. Кирил Станулов, член на Научно жури, назначено със заповед № УД– 258/ 27.09.2022 г. на Ректора на университета

Биографични данни за кандидата

Маг. инж. Иван Петров е роден на 30 юни 1975 г. Висшето си образование завършва през 1999 г. в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ по специалност Технология на материалите и материалознание с придобита образователно-квалификационна степен „магистър инженер“. През 2001 г. постъпва на работа в Лукойл Нефтохим Бургас (ЛНХБ), където работи и в момента като ръководител група „Качество“ (управление и организация дейността по контрол на качеството на произвежданите продукти от ЛНХБ). Професионалното си развитие в рафинерията започва като оператор на инсталация „Каталитичен реформинг“, след което заема длъжности в различни производства като началник смяна, технолог на производство „Каталитична обработка на горивата“, инженер технология на горивата, старши инженер по каталитични процеси, заместник главен технолог по инженерно-технически разчети. Инж. Петров е придобил и няколко сертификата от обучение по ефективност на хидропроцеси, катализатори и каталитични процеси и други специализации във водещи фирми в областта на нефтопреработването (UOP, Axens IFP, Haldor Topsoe и др.). Професионалната характеристика на Иван Петров го определя като инженер с богат опит и висока квалификация в областта на нефтопреработването и по-конкретно в хидропроцесите.

Структура, цел и актуалност на дисертацията

Дисертационният труд на инж. Петров е с обем от 169 страници, в т.ч- 66 фигури, 39 таблици и 315 цитирани литературни източника. Състои се от 6 глави, които включват въведение, теоретичен обзор, експериментална част, резултати и обсъждане, изводи, приноси и декларация за оригиналност.

Целта на дисертацията е оценка на въздействието на процеса H-Oil хидрокрекинг (ХК) на тежки нефтени остатъци върху действието на останалите процеси, включени в технологичната конфигурация на рафинерията Лукойл Нефтохим Бургас .

Хидрокрекингът се отличава с универсалност, която позволява получаването на всякакви светли горива – от газове до дизелови горива и масла. Поради задълбочаващата се тенденция за преработка на тежки видове нефт и променящото се качество на суровините за ХК се променя и качеството на продуктите от крекинга, които се подлагат на допълнителна преработка в други инсталации от схемата на рафинерията като каталитичен крекинг, каталитичен реформинг и др. Тази зависимост на процесите налага задълбочен анализ на експерименталните данни от работата на инсталациите и оптимизация на процесите с цел подобряване на качествените и икономически показатели на производството, което намирам за актуално и полезно изследване за нефтопреработването.

Литературен обзор и обосновка на изследванията

Литературната справка на дисертационния труд включва кратки исторически данни за технологичното развитие на хидрокрекинга на тежки нефтени остатъци , химизъм и кинетика на процеса и описание на използваните в нефтопреработването технологии.

В обзора, докторантът акцентира върху химическите промени на вакуумните остатъци (гудрони) от първичната преработка и по-конкретно на техните ароматни и нафтеноароматни структури и хетероатоми, които в условия на хидрокрекинг търпят термична конверсия като образуват ароматни и алифатни радикали. В справката е посочено, че независимо от неяснотите по реакционния механизъм на хидрокрекинга на нефтените остатъци той се основава на карбонийонната теория на гидропроцесите, потвърдена при хидриране на асфалтени. Цитирани са изследвания на редица автори, според които разкъсването (крекирането) на C–C връзките между ароматните пръстени в асфалтените и алифатните вериги, като хидрирането на ароматните структури става в киселинната част на катализатора, а десулфурирането и деметализацията се извършва върху металната му част. В тази част на обзора, дипломантът цитира изследвания и върху коксообразуващата способност на тежките нефтени остатъци и по – специално съдържанието на асфалтени, тяхната структура и молекулен размер, което предполага и селективен подбор на катализатор с балансирани структурни характеристики. Коментирани са данни на различни автори за кинетичното моделиране на хидрокрекинга, базиращи се на метода на дискретното групиране на видовете остатъци по температури на кипене (фиг.3) и на реакционната способност на различни SARA фракции (фиг.4). В анализа на кинетичните характеристики на реакциите на хидрокрекинга,

докторантът посочва съществени различия в стойностите на активиращите енергии на едни и същи реакции по данни на различни автори. Подобен ефект се наблюдава и при влиянието на вида на катализатора върху скоростните константи и активиращите енергии за еднотипни реакции, което налага необходимост от позадълбочено обобщаване на експерименталните данни за хидрокрекинг на вакуумни остатъци с различен състав.

В работата подробно са описани технологични схеми на хидропроцеси за преработка на гудрон и съчетаването им с хидрокрекинг. За целта, Петров е използвал значителна по обем и качество научна, техническа, фирмена и др. информация, като е показал аналитични умения и добра осведоменост за процесите при нейното обобщаване. Успял е да представи съвременното състояние на технологиите и разновидностите им за хидропреработка на тежки нефтени остатъци с неподвижен слой на катализатора, схемите с псевдокипящ слой, такива със суспендиран катализатор, H-Oil процеси с трифазен слой на катализатора, както и комбинирани схеми на хидрокрекинг с други процеси (деасфалтизация, коксуване, десулфуриране и др.). Констатирано е също така, че качеството на суровината за хидрокрекинг е определящо за термокаталитичната конверсия на остатъците и свойствата на продуктите от нея (таблици 4–9).

На основание на задълбочения анализ на данни от 315 литературни източника по темата на дисертацията, докторантът обобщава изводите си от обзора и формулира задачите на изследванията си в експерименталната част на работата.

Експериментална част и резултати от изследванията

Изследванията по темата на дисертацията включват оценка на въздействието на хидрокрекинга на тежки нефтени остатъци върху работата на основни инсталации от технологичната конфигурация на рафинерията ЛНХБ. В тази връзка, в глава III на дисертацията е описана опростена блок-схема на рафинерията (фиг.23), както и технологичните схеми на инсталациите, които са обекти на експериментални изследвания, а именно: хидрокрекинг, каталитичен крекинг (лабораторна и промишлена инсталации), каталитичен реформинг, хидродесулфуриране на първични и вторични дестилати и секцията за обезсоляване на суров нефт. Изследванията за влиянието на хидрокрекинга върху горните процеси са базирани на данни за основни технологични параметри на H- Oil процеса (табл.10), при подбрани от докторанта 10 различни състава на суровини за хидрокрекинг и 36 случая на работни условия, посочени в табл.11 и 12. При анализа на характеризиращите показатели на продуктите от хидрокрекинга използвани като суровини за другите процеси, докторантът констатира съществени отклонения в минималните и максимални стойности на показателите напр. за тежкия вакуумен газьол, вакуумния остатък, цетановия

индекс и др. (табл.13). Тези отклонения влияят пряко върху преработката на продуктите в другите инсталации, което налага по-задълбочени изследвания на факторите, влияещи върху тези процеси. Резултатите от тях са обобщени в глава IV на дисертацията, както следва:

1. Изследвана е зависимостта на качеството на продуктите от хидрокрекинга от типовете преработван нефт в рафинерията, свойствата на смесената суровина на H-Oil процеса и работните условия на хидрокрекинг на гудрон. В резултат са получени корелационни зависимости между плътността, характеризиращите фактори K_w и съдържанието на водород на смесената суровина за хидрокрекинга (Mixed feed), прякодестилатния гудрон (SRVRO) и на H-Oil продуктите атмосферен остатък (ATB) и неконвертирания вакуумен остатък VTB (фиг.29). Изведените, от докторанта, зависимости потвърждават резултатите и на други автори, според които плътността и K_w на тежките остатъци са индикатори за качество на суровината, респ. за ароматност и дефицит на водород. Чрез използване на множествена линейна регресия за изследваните 36 случая са изведени уравнения и е установено, че K_w на смесената суровина на хидрокрекинга зависи в по-голяма степен от процента на шлама от каталитичния крекинг (FCC) и по-малко от участието на рецикъла на частично блендираното котелно гориво в сместа. Изведена е зависимост между качеството на тежкия вакуумен газьол от хидрокрекинга, натоварването на инсталацията и процентното участие на шлам и рецикъл и е показано, че газьола се обогатява на водород с увеличаване на натоварването и намаляване на температурата на реактора, шлама от FCC и количеството на рецикъл от блендирано гориво. Подобна зависимост е констатирана и за цетановия индекс на дизеловото гориво от хидрокрекинга, който се увеличава с повишаване на натоварването и намаляване на реакционната температура и процента на шлама в смесената суровина. Тези качествени промени в продуктите на хидрокрекинга, авторът обяснява с увеличаване на алканите в тях и намаляване на арените в хода на реакцията. Изследвана е зависимостта на плътността, кинематичния вискозитет и температурата на омекване на вакуумния остатък (VTB) от съдържанието на кокс по Конрадсон (фиг.32) Установено е, че вискозитетът и температурата на омекване на остатъка се увеличават експоненциално с повишаване на кокса и плътността на неконвертирания остатък. Показано е, че при една и съща плътност на VTB и прякодестилатните гудрони, остатъкът от хидрокрекинга е с по-високо съдържание на кокс, респ. съдържа повече кондензирани ароматни структури. Високата температура на омекване на неконвертирания остатък от хидрокрекинга е проблемна за използването му като суровина за битумното производство, което налага нейното редуциране до приемливи стойности. В работата си, инж. Петров е изследвал възможност за такава редукция чрез смесване на остатъка с тежък вакуумен газьол от хидрокрекинга и е установил, че

с увеличаване съдържанието на тежкия газьол температурата на омекване на сместа намалява линейно (фиг.33)

2. На лабораторна инсталация за каталитичен крекинг ACE (Advanced Catalytic Evaluation) са изследвани шест промишлени катализатора (табл.16) при крекиране на три вида вакуумни газьоли, съдържащи между 20 и 32 % H- Oil VGO с различно качество (табл.17). Установено е, че съдържанието на редкоземлени оксиди в катализаторите (RE_2O_3) е определящ фактор за активността и селективността им, които нарастват с увеличаването на оксидите в тях (фиг.37). Показано е, че колкото по-голямо е съдържанието на RE_2O_3 в катализаторите, толкова по-висока е конверсията на суровината, респ. по-малко е количеството на тежкия каталитичен газьол в продуктите на крекинга и по-малко са алкените в C_3-C_4 фракцията (фиг.40, 41). Установено е, че по-активните катализатори подобряват качеството на бензина, като намаляват алкените в него и увеличават арените и изо-алканите и подобряват моторното октаново число (табл.18, фиг.42-44). Отбелязано е също така, че насоченото подобрение във формулата на катализатора към подтискане на бимолекулните реакции на пренос на водород между алкен и кокс може да намали селективността му по отношение на кокса и да се отклони от типичната линейна зависимост на увеличаване селективността по кокса с увеличаване съдържанието на RE_2O_3 . (фиг.37b).

3. Изследвано е влиянието на структурата на 16 типа нефт и един атмосферен газьол, преработвани в ЛНХБ, свойствата на получените от тях 26 прякодестилатни вакуумни газьоли и смесите им с H-Oil вакуумни газьоли, както и свойствата на 4 вида катализатори върху работата на промишлената инсталация за каталитичен крекинг в рафинерията (табл. 20-28). Чрез използване на корелационни матрици за определяне влиянието на факторите, влияещи върху работата на FCC е констатирано, че качеството на пряко дестилатните вакуумни газьоли варира в тесни граници и не влияе съществено върху конверсията и добива на продукти от крекинга. Установено е, че единствената променлива, която има връзка с конверсията е характеризирация фактор на H-Oil вакуумните газьоли, респ. тяхното качество, което силно се влияе и се влошава от съдържанието на шлам в суровината за хидрокрекинг (фиг.46, 47). Посочени са също така и рисковете от повишената активност и селективност на катализаторите по отношение на максималния Δ кокс поради опасност от превишаване на допустимата температура в регенератора на инсталацията.

4. Изследвано е влиянието на H- Oil хидрокрекинга върху цетановото число на дизеловото гориво, произвеждано в ЛНХБ. За целта са охарактеризирани 10 дизелови фракции, използвани за производство на автомобилно дизелово гориво и чрез интеркритериален анализ са оценени корелациите между свойствата на фракциите. Установено е, че цетановото число и цетановият индекс на дизеловите фракции от хидрокрекинга намаляват поради увеличаване

съдържанието на ароматни въглеводороди в тях. Показано е, че увеличаването на конверсията на хидокрекинга не само увеличава производството на дизел, но и намалява цетановия му индекс, респ. понижава цетановото число на стоковото дизелово гориво, което налага допълнителен разход на цетанов подобрител за постигане на стандартните изисквания на EN 590.

5. Изследвани са възможности за контрол на нивото на Na в суровината за H-Oil при първичната преработка на нефта поради негативното му влияние върху активността на нано диспергиращия течен катализатор в инсталацията за хидрокрекинг (H-CAT). На базата на обобщени данни за съдържанието на Na в суровия нефт и гудрона от него е установено, че след обезсоляване около 90% на суровия нефт, делът на натрия, който остава в гудрона се увеличава с около 20% и почти всичкият (около 5 ppm) отива във вакуумният остатък (табл.35, фиг.57). Установено е, че степен на обезсоляване около 90% е достатъчна да осигури съдържание на натрий в гудрона 3–7 ppm и увеличаването му над тези стойности се дължи на инжектиране на NaOH в обезсоления нефт.

6. Проведен е системен анализ за установяване причините довели до спад в октановите числа (MON и RON) на реформата от инсталацията за каталитичен реформинг за периода 2018 –2020 г. Изследвано е влиянието на редица фактори, влияещи върху октановите характеристики и е установено че основната причина за влошаване на октановите числа на реформата е завишеното съдържание на азот в суровината за реформинг поради използването на химикал на азотна основа (съдържащ етиламин) при обезсоляването на нефта. Базичният азот на химикала дезактивира катализатора на реформинга и реагира с отложените върху него хлориди с образуване на амониеви соли. Установяването на този ефект е довело до завишаване контрола на натрия в суровия нефт чрез оптимизиране на системата за дозиране на NaOH в нефта.

Научни и научно–приложни приноси на дисертацията

Приносите на дисертационния труд имат научно–приложен характер, които могат да бъдат обобщени както следва: На базата на функционална необходимост от минимизиране съдържанието на натрий в гудрона за H-Oil хидрокрекинга е оптимизирана работата на блока за обезводняване и обезсоляване на нефта. В резултат е постигната възможност за намаляване на неговото съдържание в гудрона от 40 до под 20 ppm, което е от значение за поддържане на каталитичната активност на течния нано дисперсен катализатор на хидрокрекинга. Доказано е, че завишеното съдържание на азот в бензина за реформинг дезактивира каталитичната система на реформинга и влошава октановите характеристики на реформата, с което се потвърждават данни и на други автори за подобен ефект при катализаторите за каталитичен крекинг. Това изследване е довело до прекратяване употребата на азотсъдържащи химикали

при обезсоляването на нефта. На базата на изследвания за подбор на катализатори за каталитичен крекинг е намерена формула на катализатор с балансирана активност и селективност по кокса за суровини с различно качество, което е предпочитан подход в съвременното нефтопреработване. Оптимизирано е планирането на цетанов подобрител за дизелови бленди с повишено съдържание на H-Oil дизелови фракции, което стимулира производството и подобрява качеството на автомобилното дизелово гориво.

Критични бележки и препоръки по дисертацията

По оформянето и написването на дисертацията имам следните забележки и препоръки: 1. В теоретичния обзор следваше да се коментират данни от изследванията на чужди автори по разделите на дисертацията, а не да се отбелязват и обсъждат в експерименталната част, което накъсва изложението. 2. Считам, че схемите на фиг.24, 26–28 е по-добре да се представят като блок-схеми, а не да се описват с подробности технологичните инсталации.3. Допуснати са някои пропуски, като: на стр.17, табл.1 липсва дименсия за активизираща енергия; на стр.73 не е посочена температурата, при която е измерен вискозитета, на същата стр. правилно е „кокс по Конрадсон“, а не „въглерод по Конрадсон“; на стр. 124 и на други места вместо „температура на кипене“, неправилно е написано „точка на кипене“; на стр.126 вместо „каустик“ следва да се използва NaOH .Отбелязаните пропуски имат редакционен характер и не намаляват достойнствата на дисертацията.

Имам следните въпроси по дисертацията: 1. На какво основание в дисертацията се препоръчва катализатор тип D за каталитичен крекинг, след като при крекиране с него качеството на LPG и бензина се влошава (фиг.41) ? 2. Намаляването на количеството NaOH в обезсоления нефт не засилва ли корозията на оборудването в първичната преработка на нефта?

Не познавам лично кандидата, но високо оценявам резултатите и приносите на дисертационния труд. В работата си инж. Иван Петров е показал знания и умения да анализира и обобщава експериментални данни и успешно да прилага методите на математическия анализ при оценка на въздействието на H-Oil хидрокрекинга на гудрони върху работата на редица инсталации от технологичната конфигурация на ЛНХБ.

Автореферат и публикации по дисертацията

Авторефератът и изводите коректно отразяват резултатите от изследванията в дисертацията, но някои от изводите можеха да бъдат по-конкретни. По дисертацията са публикувани 8 работи в издания, които са реферирани и индексирани в световно известни бази данни, в т.ч. 1 публикация в *Processes* (IF = 3,35), а останалите в издания като *Oxidation Communications*, *Oil Gas Journal of Chemical Technology and Metallurgy* и др.

Заключение: Дисертационният труд на инж. Иван Петров представлява задълбочено изследване на въздействието на хидрокрекинг на гудрон H-Oil върху действието на другите нефтопреработвателни процеси в ЛНХБ. Докторантът е постигнал целта и задачите на дисертацията и е получил резултати, които надхвърлят минималните изисквания на Закона за развитие на академичния състав в Република България, Правилника за приложението му и Правилника на университет „Проф. д-р Асен Златаров“ за придобиване на исканата научна степен. Тези констатации и посочените приноси на дисертацията ми дават основание убедено да предложа на Почитаемото научно жури да присъди на маг. инж. Иван Петров Петров образователната и научна степен „доктор“.

20.11.2022 г.

Рецензент:

Подпис заличен
Чл.2 от ЗЗЛД