

СТАНОВИЩЕ

За дисертационен труд във ФОН на редовен докторант **Радослава Валентинова Николова** на тема :” Изследване на конверсията на тежки нефтени фракции при процесите термичен крекинг, каталитичен крекинг и хидрокрекинг” за получаване на образователна и научна степен “ доктор”.

От член на научното жури утвърдено със Заповед № УД-236/ 22.11.2018 проф.,дхн Славчо Кунев Иванов.

1.Обща биографична характеристика и тази на научноизследователската и приложна дейност на кандидатката .

Кандидатката е родена в град Айтос, през 1989 год, Р.България . Висшето си образование получава в У-т проф.,д-р Асен Златаров със степен магистър –инженер по специалността Органични химични технологии. Участва в разработването на два научно-технически проекта по оползотворяване на тежки нефтени остатъци за пътни битуми, както и на полимерни остатъци. Придобила е професионални умения в областта на инфрачервената и ултравиолетовата спектроскопии. Дисертационният труд е разработен по универсален начин: Отделните глави са представени не само с общ текст в дисертацията , но и с отпечатани вече или приети за печат трудове.

Във въведението дисертантката обосновава целите и методите за изследване на конверсията на тежки нефтени остатъци със задача получаване на светли нефтопродукти- главно горива- с високи експлоатационни качества, необходими за транспорта и индустрията.

Литературният обзор съдържа описание и характеристика на тежките нефтени фракции, както и технологии за преработването им. Особено внимание е отделено на каталитичния крекинг и качеството на изходните суровини за този процес. Доказано е, чрез привличане на литературни данни, че добивите на полезни продукти, на бензин и газ при каталитичния крекинг зависят главно от плътностите на изходните суровини, съдържанието на водород , аренови въглеводороди, наличието на азот и метали в тях.

Разгледани са и подробно описани съвременни технологични процеси за каталитичен крекинг на тежки нефтени остатъци.

Авторката е отделила особено внимание на термичните процеси за преработване на тежки нефтени остатъци, като висбрекинг деасфалтизация ,коксуване в неговите три разновидности: забавено

коксуване, в кипящ слой и флексикокинг. Тя класифицира тези процеси като такива, протичащи с отстраняване на въглерод. По наше мнение по-правилно класифициране на тези процеси може да се демонстрира чрез привличане теорията за тяхния механизъм, основан на формирането на междинни радикалови частици, които обуславят добивите и разнообразието на крайните продукти при разглежданите превръщания.

Дисертантката правилно се ориентира към разглеждане на процесите хидрокрекинг и хидрообезсерване на тежките суровини като съвременни процеси гарантиращи получаването на високо ценени продукти чрез прилагане на технологии с устойчиви технологични параметри, съхраняващи оборудването и гарантиращи дълговременната му експлоатация без прекъсвания. Разгледани са подробно изходните суровини за тези процеси както и използваните съвременни технологии за хидрообезсерване и хидрокрекинг. Особено внимание е отделено на процеса RDS/VRDS на фирмата Chevron Luppus Global за обезсерване на тежки нефтени остатъци. При суровини съдържащи повишено количество на метали дисертантката правилно посочва, че успешно се прилага в практиката технологията на Onstream Catalyst Replacemant.

Дисертантката критично е разгледала още редица технологии предложени от автори от различни страни като технологии със стационарен слой на катализатора и такива с реактори с кипящ слой на катализатора. Р.В.Николова умело отбелязва и недостатъците на реакторите с кипящ слой на катализатора. Те се свеждат накратко до по-ниска степен на конверсия (до около 80 %), необходимостта от използване на разтворители, замърсяване на инсталациите от разпадащи се асфалтени и др. Тя е разгледала подробно и критично процесите LC-Fining и H-oil, които се прилагат успешно в петролната промишленост. В дисертацията се отбелязва уместно, че посочените по-горе недостатъци на реакторите с кипящ слой могат да се тушират с прилагането на реактори със суспендиран катализатор (суспензионен хидрокрекинг). Николова е обобщила резултатите по приложението на суспендирани катализатори, като е отбелязала ролята на изследователи от Германия, САЩ, Италия, Венецуела, Йордания, Канада и Япония. По този начин е доказала огромния интерес към разработването на технологи за преработване на тежки остатъци с прилагане на различни типове катализатори : прахообразни, течни емулсионни и течни.

В отделна глава Николова е анализирала колоидната стабилност на нефтени остатъци. Тя е мотивирала необходимостта от това познание

поради огромното въздействие, което оказва това свойство при преработваните тежки суровини върху добивите и техническите качества на получаваните стокови продукти.

Дисертантката разглежда такива особено важни показатели за колоидната стабилност на тежки нефтени остатъци като: индекс на колоидната стабилност; индекс на стабилност; параметър на Heithaus; P – стойност; S-стойност; число на разделяне (Separability number- S_n) и C-стойност.

Заклучението на литературния обзор е съдържателно и мотивира изпълнението на експерименталните изследвания планирани от дисертантката.

2. Основни научни и научно-приложни приноси в дисертацията.

В експерименталната част от дисертационния труд Николова , използвайки компетентно литературни извори- главно експериментални резултати на японски автори, успява да определи характеризиращите параметри на 24 типа тежки нефтени остатъци.

За целта , тя определя с голяма степен на достоверност съдържанието на водород и аренови въглеводороди чрез метода на Conoco Philips (COP); T_{50} по метода на Goossens, чрез изчислена молекулна маса и експериментално определена плътност; изчислени са още 14 параметъра, характеризиращи изходните суровини за каталитичен крекинг, между които и съотношението между водород и въглерод, както и характеризиращият фактор на суровините K_w . По този начин дисертантката е предложила един експресен и достоверен подход за охарактеризиране на тежки нефтени суровини, предназначени за преработване в инсталации за каталитичен крекинг с кипящ слой на катализатора.

В раздели III.2 , III.3 и III.4 са изложени резултатите от експерименталните изследвания на термичен крекинг в лабораторни условия, термичен крекинг в промишлена инсталация за висбрекинг и хидрокрекинг в пилотна и промишлена инсталации H-oil . Дисертантката поднася подробна информация относно използваните технологии - основните параметри при провеждането на изследванията по преработката на тежки нефтени остатъци, както и характеристиката на основните апарати и тази на добиваните крайни продукти. В раздел III.5 са посочени данните за свойствата на посочените продукти.

Направен е опит да се прогнозира добивите и състава на крайните продукти при каталитичен крекинг на изследваните суровини в зависимост

от състава и базовите свойства на тежките остатъци (съдържание на наситени, арени, смоли, асфалтени; молекулната маса и относителна плътност). На тази основа дисертантката извежда корелационни зависимости (уравнения 56 , 57 и 58), които задоволително съответствуват на експерименталните данни и разрешават при проектиране преработването на тежки нефтени остатъци да се получи за кратък срок необходимата за изчисляване ориентираща информация.

Дисертантката доказва , че корелационните зависимости за добивите на крайни продукти основани на данните за съдържанието на аренови въглеводороди и водород в изходните суровини не отстъпват на тези изведени от японски автори, основани на съдържанието на наситени въглеводороди, арени и смоли По този начин се рационализира и ускорява изготвянето на проекти за преработване на тежки нефтени фракции. Изведеното на стр.85 уравнение (68) има небалансирани размерности в лявата и дясната си части, което го прави неизползуваемо за прецизни изчисления.

Реакционната способност на преработваните тежки нефтени остатъци зависи от колоидната им стабилност. Доказана е зависимост между нея и склонността към утайкообразуване , както и влиянието и върху достигането на максимални добиви от полезни продукти при термичните им превръщания.

Открита е функционална зависимост между вискозитетите на суровините за висбрекинг с вискозитетите на вакуум-остатъците от висбрекинга.

Смесването на тежки нефтени остатъци с тежък каталитичен газьол създава благоприятни възможности за сравнително достоверно определяне на тяхните вискозитети. По този начин се предоставя ценна информация за рационализиране на технологичните процеси при транспортирането и преработването им.

Измерените опитно S- стойности на тежките нефтени остатъци-отразяващи тяхната колоидна стабилност- определят сподобността им да се включват в реакции на термични преобразования. Разтворимостите на асфалтените и малтените влияе осезателно върху тази стабилност.

Отдестилирането на определени фракции от тежкия нефтен остатък оказва влияние върху колоидната му стабилност. Използуван е интеркритериален анализ и е доказано ,че конверсията на тежките остатъци е в пряка зависимост от съдържанието на водород, разтварящите отнасяния на малтените и съдържанието на сяра в преработваните суровини.

При преработването на смесени тежки нефтени остатъци от различни изходни суровини следва да се имат предвид възможно образуване на утайки, което води до задръстване на преработвателните инсталации.

Не познавам лично кандидатката, но косвенните сведения, които притежавам, ми дават основание да твърдя, че получените резултати в дисертацията са нейно лично дело, а поставената тема и подходът за нейното изпълнение принадлежи на нейните ръководители: проф.Магдалена Миткова и доц.,д-р тн Дичо Стратиев.

При изработване на дисертацията са отпечатани четири научни съобщения в реномирани научни списания. Те са цитирани положително 23 пъти в научната литература.

Приносителите следва да се отнесат към групата по създаване на усъвършенствувани технологии за преработване на тежки нефтени остатъци. Значимостта им се определя от използването на резултатите от дисертацията в ежедневната практика на ЛНХБ в инсталациите за каталитичен крекинг и хидрокрекинг.

Критични бележки и препоръки.

Използването на термина „ ароматни „ следва навсякъде да се замени с аренови.При описанието на състава на тежките нефтени фракции-стр.13, се твърди, че те се състоят от четири типа въглеводороди..Изпуснато е да се посочи, че могат да съдържат и голямо количество хетероциклени съединения. На фиг.1 са посочени само голоядрени арени; същото се отнася и за смолите. Налице е пропуснат текст на стр. 18 преди цитат (72).

Обозначенията на фиг. 3.4,5 и 6 са на английски език ,което затруднява четенето им. Фиг. 12 е неясна и нечетлива. При провеждане на изследванията за хидрокрекинг не е ясна мотивацията при подбора на трите суровини. Данните в Табл.4 и за трите суровини са идентични и тя следва да отпадне и се замени с текстово обяснение. Налице са недоказани твърдения на стр.107 и 108 относно формирането на асфалтени от различни изходни прекурсори. Твърдението, „че прибавянето на фракция с по-ниска температура на кипене... „ не е потвърдено от данните на Фиг.40.

Намерените опитно скоростни константи и активиращи енергии в раздел IV.4.1 представляват ефективни параметри и не могат да се отнесат само до реакцията на разпадане на въглеводороди до по-низши компоненти. Следва да се има предвид и последователността от процеси, посочена от авторката на стр. 108. Данните от Табл.25 показват наличието на

предекспоненциален множител за реакция от втори порядък с размер $1.89 \cdot 10^{12}$, което е малко вероятно за този тип реакции .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд на тема „Изследване на конверсията на тежки нефтени фракции при процесите термичен и каталитичен крекинг и хидрокрекинг „ с автор маг.инж. Радослава Валентинова Николова представлява едно съвременно изследване което изяснява в голяма степен проблеми в преработването на тежките нефтени фракции в ЛНХБ. Във връзка с дисертационния труд са отпечатани четири научни съобщения в реномирани списания с импакт фактор. Те са цитирани положително в научната литература 23 пъти.

Горното ми дава основание убедено да препоръчам пред членовете на научното жури да гласуват положително за присъждане на научната и образователна степен „ доктор „ на маг.инж. Радослава Валентинова Николова.

15.01.2019

София.

Подпис заличен,
чл.2 ЗЗЛД

С уважение:

(Член на научното жури проф.,дхн Славчо Кунев Иванов)