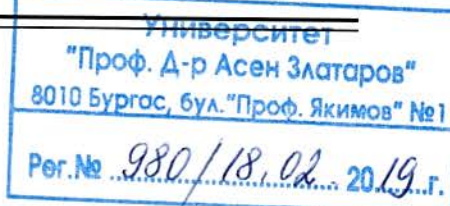


**ИНСТИТУТ ПО ОБЩА И НЕОРГАНИЧНА ХИМИЯ
БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ**



РЕЦЕНЗИЯ

ОТ ПРОФЕСОР ДН СЛАВЧО КИРИЛОВ РАКОВСКИ

ОТНОСНО: дисертация на магистър инж. Радослава Валентинова Николова на тема: „Изследване конверсията на тежки нефтени фракции при процесите на термичен крекинг, каталитичен крекинг и хидрокрекинг” по специалността 02.10.23 – „Технология на природните и синтетични горива”, за придобиване на ОНС „доктор” в Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас, с научни ръководители: проф. д-р Магдалена Миткова и доц. д-н Дичо Стратиев

Магистър инж. Радослава Валентинова Николова (1989) завършва Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас през 2014 и досега работи като техник – химик, в Университета и извършва изследователска дейност с помощта на ИЧ и УВ - спектроскопии.

От 2014 до 2017 е докторант в катедра „Индустриални технологии и мениджмънт” като в 2017 е отчислена с право на защита. Тя охарактеризира и изследва преработката на тежки нефтени фракции и конверсията им при процесите на каталитичен, термичен и хидрокрекинг.

Дисертационният труд е обсъден и допуснат до защита на заседание на КС на катедра „Индустриални технологии и мениджмънт” при Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас.

Работата и е изложен на 161 стандартни страници, включва 46 фигури, 35 таблици, 314 цитирани литературни източника, 15 извода и 3 приноса. Дисертацията е структурирана по следния начин: Въведение – 2 стр., Литературен обзор – 41 стр., Експериментална част – 15 стр., Резултати и обсъждане – 70 стр., Изводи – 2 стр., Приноси – 2 стр., Литературни източници - 18 стр. и Декларация по чл.27, ал.2 от ПП на ЗРАСРБ – 1 стр.

По темата на дисертацията има публикувани 4 научни труда, в които тя е на 6/13, 6/10, 6/8 и 4/10 място и са получени 22 цитата. В декларация по чл. 27, ал. 2 от ПП на ЗРАСРБ тя декларира, че работата е нейно лично дело.

Вече повече от половината от световните запаси от нефт са под формата на мазут, тежък нефт, битумни пясъци, нефтени шисти и битум. Промяната в качеството на суровия нефт и високите екологични норми изискват съвременните рафинерии да се пренастроят, за преработка на по-тежки суровини с висока икономическа ефективност. Тези суровини са с висока плътност, вискозитет, съдържание на асфалтени, сяра, азот, метали и големи количества тежки фракции. Така например при повишаване конверсията на гудрона с 0.7% в инсталация за висбрекинг (1.5 млн т/год) води до икономически ефект от около \$7 милиона долара.

Поради липсата на достатъчно данни за взаимовръзката между физикохимичните свойства на тежките нефтени остатъци, реакционната им способност и практически достижимите конверсии е поставена цел - да се изследва тази връзка за вакуумни остатъци с различен произход и да се очертаят възможностите за повишаването и.

От прегледа на литературата се правят важни за целеполагането на дисертацията изводи. Така например предсказването на добивите на продукти и конверсията при каталитичен крекинг изискват данни за голям брой свойства на изходните суровини като това, че при каталитичен крекинг на нефтени остатъци реакционната способност корелира с

груповия въглеродороден състав (НАСА). Основен недостатък при използването на метода на груповия въглеродороден състав е неговата продължителност.

Това обуславя необходимостта от създаване или адаптиране на методи, чрез които по-лесно и по-бързо да се получава информация за очакваната конверсия на суровините до светли продукти.

Връзката между НАСА в тежкия нефтен остатък и реакционната способност при термичен и хидрокрекинг е значително по-неясна в сравнение с тази връзка при каталитичния крекинг. Степента на конверсията при термично превръщане се лимитира от колоидната стабилност на неконвертирания продукт и склонността на асфалтените да образуват утайки.

Нуждае се от изясняване влиянието на качеството на суровината върху степента на конверсия и вискозитета на неконвертирания остатък при термичен крекинг, добивите на продукти и колоидната стабилност на неконвертирания остатък, при добавянето на по-ниско кипящи фракции към суровината за хидрокрекинг. Отсъстват данни за влиянието на съвместимостта между различни нефтени остатъци върху качеството на произвежданото котелно гориво.

Степента на конверсията при процесите, основани на термично превръщане се ограничава от колоидната стабилност на неконвертирания продукт и склонността на асфалтените да образуват утайки, които се отлагат върху оборудване и изискват чести спирания и почистване.

Изискват се още данни за връзката между колоидната стабилност на тежки нефтени остатъци и реакционната им способност при термичното превръщане.

Необходими са още изследвания, в лабораторни условия, за реакционната способност и стабилност на вакуумни остатъци от различен произход при термичната им конверсия.

Важен елемент е разкриване зависимостта между вискозитета на висбрекинг остатъка и конверсията на вакуумния остатък в промишлената инсталация от качеството на суровината.

Друго направление е изследване работата на инсталацията за хидрокрекинг в кипящ слой при преработване на вакуумен остатък и негови смеси в по-леки фракции и влиянието на съвместимостта на нефтените остатъци върху качеството на произвежданото котелно гориво.

В експерименталната част са описани методите необходими за изпълнение целите на дисертацията. Определени са характеризиращите параметрите на суровините за каталитичен крекинг като са използвани данни взети от работата на Хи и сътруд., които подлагат на каталитичен крекинг двадесет и четири деасфалтизирани вакуумни остатъка. Установено е, че стойността на съотношението Н/С се понижава линейно с повишаване съдържанието на кокс по Конрадсон. Линейната връзка между кокса по Конрадсон и съотношението Н/С се изразва със следното уравнение:

$$H/C = 1.71 - 0.0115 CCR,$$

където CCR – кокс по Кондратсон.

Корелациите са проследени от данни за 114 тежки нефтени остатъци, получени от 15 различни видове нефт с коефициент на корелация от $R=0.988$. В тази връзка са охарактеризирани тринадесет вакуумни остатъка (НАСА състав, кокс по Конрадсон, елементарен състав, съдържание на метали, колоидна стабилност (ASTM D 7157- 05)) и са подложени на термичен крекинг.

Приготвени и охарактеризирани са три суровини за хидрокрекинг **Суровина-1** (100% вакуумен остатък, **Суровина-2** (смес 75% вакуумен остатък и 25% тежък вакуумен газбол) и **Суровина-3** (смес от 50% вакуумен остатък и 50% атмосферен остатък). Всички суровини са смесени с 5% шлам и 3% ТКГ. Използваните вакуумен остатък, атмосферен остатък и

вакуумен газбол са получени при дестилация на нефт в ЛНХБ на нефт *REBCO*. Вакуумният газбол е разделен на лек вакуумен газбол (300-480°C) и тежък вакуумен газбол (480-540°C). Разделянето е извършено в системата *Euro Dist* на *ROFA Deutschland GmbH*, предназначена да дестилира съгласно изискванията на ASTM D5236. Тези фракции, както и тежкия каталитичен газбол и шлама също са охарактеризирани.

Резултати и обсъждане

Необходимото значително количество време за определяне на **груповия въглеводороден състав** силно затруднява изследването при ежедневен мониторинг на суровината за каталитичен крекинг. Това налага търсене на емпирични методи, които могат по-лесно и по-бързо да свържат физичните свойства на тежкия нефтен остатък с конверсията до продукти, кипящи под 350°C и под 210°C. Изчислени са съдържанието на аренови въглероди (Са) и съдържанието на водород (Н). Въз основа на данните за кокса по Конрадсон и молекулната маса на суровините за каталитичен крекинг са изчислени, характеризиращите параметри на изследваните фракции: f_p , f_n , f_A , (фракции на парафинов, нафтен ароматен въглерод) и R_t (общ брой на пръстените).

Както е показано при каталитичен крекинг на нефтени остатъци реакционната способност нараства с увеличаване съдържанието на наситени компоненти. Степента на превръщане се ограничава от колоидната стабилност на неконвертирания продукт и склонността на асфалтените да образуват утайки. Вероятно колоидната стабилност на вакуумните остатъци играе по-важна роля при оценката на реакционна способност в процесите, основани на термична конверсия.

С цел изследване на връзката между колоидната стабилност на тринадесет вакуумни остатъка и тяхната реакционна способност при термична конверсия те са подложени на термичен крекинг. Съдържанието на асфалтени варира между 3.9 и 16.8 wt. %, на наситени въглероди 0.8 - 20.3 wt. %, на смоли 17.6 - 43.9 wt. % и на аренови въглеводороди 36.0 - 58.6 wt. %. Свойствата на суровините, характеризиращи склонността им към коксообразуване са фракцията на аренов въглерод и съдържанието на кокс по Конрадсон 0.27 - 0.37 и 15.2 - 30.8 wt. %, колоидната стабилност, изразена чрез S-стойност варира с коефициент от 2.4 до 1.96 до 4.

Чрез множествена линейна регресия на данните е изведено уравнение за скоростната константа. То е изведено на база данните, генерирани в настоящата работа и неговата валидност изисква тестване с по-голям набор от образци, които да позволят получаването на по-категорични изводи.

Въз основа на тези данни може да се направи извода, че наблюдаваното по-рязко намаляване на S-стойността, с повишаване на конверсията на вакуумни остатъци с по-високата колоидна стабилност е по-скоро резултат от рязко понижаване на S_a , а не рязкото понижаване на S_o .

За да се установят факторите, които влияят върху стабилността на остатъчните нефтени фракции при процесите на термична конверсия са изследвани Уралски вакуумен остатък (УВО), висбрекинг остатък, получен от УВО (УВБО) и остатък от хидрокрекинг в кипящ слой *H-Oil* ВО. УВО е получен в една от инсталациите за атмосферно-вакуумна дестилация на нефта, а УВБО от инсталацията за висбрекинг в ЛНХБ. Тежката остатъчна фракция (неконвертирал продукт от хидрокрекинг на гудрон *HOil*) *H-Oil* ВО е получена от Европейска рафинерия (Гданск, Полша), която преработва суров нефт тип Урал.

След като е изследвано поведението на нефтени остатъци при тяхното термичното превръщане в лабораторни условия са проведени и изследвания в промишлени условия. Те целят да се оцени влиянието на преработването на различни видове суровини върху степента на превръщане и стойностите на вискозитета на неконвертирания остатък при висбрекинг. Вакуумен остатък *REBCO* и негови смеси с други вакуумни остатъци (75% *REBCO*/25% друг ВО; 30% *REBCO*/30% *Basrah*/40% *El Bouri*; 35% *RasGharib*/10% *Kirkuk*/10% *Kazakh*/45% *REBCO*) са преработени в инсталацията за висбрекинг в ЛНХБ

Увеличаването на S_o на ВО-7 с повишаване на конверсията предполага, че съдържанието на аренови въглеводороди и смоли в малтевата фракция - ВО-7 вероятно се увеличава, с повишаване на конверсията. Това следва и от данните за условните вискозитети при 120°C и динамичните вискозитети (70% вакуумен остатък (ВО)/ 30% тежък каталитичен газьол (ТКГ)) при 80°C на смесите от вакуумни остатъци.

Разтварянето на остатъчните вакуумни фракции с нискокипяща високо ароматна фракция като тежък каталитичен газьол е възможност за получаване на по-реални данни за вискозитета на нефтените остатъци. Разтварянето на вакуумните остатъци, обаче, изисква постигане на добро хомогенизиране, осигуряващо възпроизводими резултати при определяне на вискозитета. Повишаването на дисперсията на данните за връзката между вискозитета на суровината за висбрекинг и висбрекинг остатъка, може да се отдаде на различните дестилационни характеристики на висбрекинг остатъците и също на процедурите използвани за измерване на вискозитета на високовискозни течности, каквито са вакуумните остатъци.

Конверсията в инсталацията за висбрекинг в ЛНХБ се контролира от колоидната стабилност и свързаното с нея съдържание на утайки в остатъка от висбрекинг, за да се гарантира производство на котелно гориво със съдържание на утайки не по-високо от 0.1%.

По-високата стабилност на висбрекинг остатъка позволява повишаване на твърдостта на режима в инсталацията за висбрекинг и следователно повишаване на конверсията.

Достигнатите конверсии, осигуряват производството на стабилно котелно гориво при преработване на вакуумен остатък *REBCO* и седем негови смеси с други вакуумни остатъци.

Според реакционната схема асфалтените се формират в последователни реакции:

Малтени → Смоли → Асфалтени → Карбени → Кокс

Смолите са прекурсори на вторичните асфалтени при термично превръщане на нефтени остатъци. Действително количеството на превърнатите смоли (3.9%) от 100% *REBCO* ВО почти съвпада с количеството на получените асфалтени (3.7%) и основавайки се на тези наблюдения може да се заключи, че смолите се превръщат само в асфалтени.

Хидрокрекингът е друг процес, при който конверсията на тежките нефтени остатъци се основава на термично превръщане. Основните суровини за процеса хидрокрекинг са вакуумни остатъци, кипящи над 540°C. Имайки предвид, че съществуващите инсталации за вакуум дестилация в ЛНХБ не могат да осигурят достатъчно количество суровина, за да се достигне проектният капацитет на инсталацията за хидрокрекинг *H-Oil* се налага прилагането на алтернативен подход. Необходимо е режимът на работа на инсталацията за вакуум дестилация да бъде променен, така че във вакуумния остатък да се включва част от получавания вакуумен газьол.

Данни за реакционната способност на индивидуални въглеводороди, които принадлежат към класовете: наситените въглеводороди, нафтени и арени, показват, че наситените въглеводороди проявяват най-висока реакционна способност по време на термично превръщане. Основавайки се на това, може да се очаква, че прибавянето на вакуумен газьол с по-високо съдържание на наситени въглеводороди и атмосферен остатък към вакуумния остатък ще повишава съдържанието на наситени въглеводороди в суровината за хидрокрекинг, а това от своя страна ще оказва положително влияние върху реакционната способност на суровината.

Представени са графики, изобразяващи връзката между добива на продукт и конверсията на остатъка, отнасящи се за лабораторното тестване в пилотната инсталация за хидрокрекинг в кипящ слой. Тези данни показват, че връзката между добивите на бензин и конверсията се описва най-добре с полином от втора степен за всяка една от трите суровини. Суровина-3 (50% ВО/50% АО) е с най-голям потенциал към получаване на светли фракции, кипящи в интервала на бензина, а тази, от която се получава най-малко бензин е Суровина-1 (100% ВО). Благодарение на по-доброто качество на ВГ получен при преработване на

86%ВО/14% ТВГ, конверсия в промишлената инсталация за каталитичен крекинг в ЛНХБ, се повишава с 2 %.

Показано е, че присъствието на дестилатни фракции като вакуумен газьол и дизел в остатъчните нефтени фракции влошава тяхната колоидна стабилност. Обобщени са данните за колоидната стабилност на пряко дестилатни (получени от нефт *REBCO*) и вторични (от висбрекинг и хидрокрекинг, получени при преработване на вакуумен остатък от *REBCO*) атмосферни и вакуумни остатъци.

В следствие на едновременно опериране на инсталациите за висбрекинг и хидрокрекинг в ЛНХБ е произведено котелно гориво чрез смесване на неконвертирания остатък от висбрекинг, неконвертирания вакуумен остатък от *H-Oil*, ЛКГ, ТКГ и шлам от ККФ, в което съдържанието на седименти достига 2.5 wt. %. Обобщени са свойствата на неконвертирания остатък от висбрекинг, неконвертирания вакуумен остатък от хидрокрекинг (*H-Oil*) и получената от тях смес с добавените ЛКГ, ТКГ и шлам.

Премахването на дестилатната фракция до 540°C от първото котелно гориво със свойства неотговарящи на спецификациите, понижава съдържание на наситени въглеводороди от 34 wt.% до 21 wt.%, докато премахването на дестилатната фракция от второто котелно гориво със свойства неотговарящи на спецификациите води до минимално понижение на наситените въглеводороди от 54.2 wt.% до 52.0 wt.%.

В резултат от проведената работа е намерено, че: съществува корелации между съдържание на аренов въглерод и водород, които прогнозират с висока точност конверсията на остатъчни нефтени фракции при процесите на каталитичен крекинг; колоидната стабилност на вакуумни остатъци, изразена чрез S-стойността, е доминиращ фактор, който определя реакционната способност на тежките нефтени остатъци при термично превръщане; груповият въглеводороден състав не може да се използва за оценка на реакционната способност и колоидната стабилност на остатъчните нефтени фракции; разтворимостта на асфалтените има по-голямо въздействие върху колоидната стабилност на тежките нефтени остатъци от разтварящата сила на малтените; средната молекулна маса на малтевата фракция намалява с повишаване на конверсията при термично превръщане; премахването на вакуумния газьол повишава стабилността на неконвертирания висбрекинг остатък, и на този от хидрокрекинг в кипящ слой *H-Oil*; вискозитетът на висбрекинг остатъка корелира с вискозитета на вакуумния остатък в случай, че съдържанието на дизел в остатъка се поддържа постоянно по време на преработване; корелационния и интеркритериалния анализ, приложени към осем вакуумни остатъка показват, че тяхната конверсия зависи от: съдържанието на водород, сяра и разтварящата способност на малтените (So); вискозитетът на пряко дестилатните вакуумни остатъци нараства с повишаване съдържанието на асфалтени и може да се опише чрез полином от втора степен, докато вторичните вакуумни остатъци (висбрекинг остатъци) са по-малко чувствителни; неконвертираният остатък, получен от хидрокрекинг при преработване на по-леки суровини (смес ВГ и ВО) има същото съдържание на седименти, както този получен от 100% вакуумен остатък; конверсията на понискокипящите газьолеви фракции е 1.7 пъти по-ниска от конверсията на вакуумния остатък (540°C+), както в лабораторната, така и в промишлената инсталация за хидрокрекинг; прибавянето на тежък пряко дестилатен вакуумен газьол към вакуумен остатък (суровина за *H-Oil*) подобрява качеството на получения вакуумен газьол, който е с по-високо съдържание на наситени въглеводороди и по-ниско съдържание на хетероатомни съединения; нефтен остатък с високо съдържание на наситени въглеводороди смесен с нефтен остатък с високо съдържание на аренови въглеводороди води до седиментообразуване, поради несъвместимост между двата нефтени остатъка; съвместимостта между нефтените остатъци оказва влияние върху съдържанието на седименти в полученото при тяхното смесване, котелно гориво; седиментообразуване при производството на котелно гориво, може да се инхибира чрез прибавяне на големи количества тежък каталитичен газьол или чрез отстраняване на асфалтените.

Приноси

1. Корелациите за прогнозиране на конверсията в инсталациите за каталитичен крекинг на нефтени остатъци, могат да се използват за ежедневен мониторинг на качеството на суровината и оптимизиране работата на инсталацията.

2. Добавянето на вакуумен газьол към суровината за хидрокрекинг в ЛНХБ не влияе негативно върху седиментообразуването и конверсията.

3. Изяснени са причините за производството на котелно гориво, чиито свойства не съответстват на изискванията за стоков продукт, при пускане на инсталацията за хидрокрекинг *H-Oil* в ЛНХ.

Забележки и препоръки

1. Работата е написана на литературен български език, но има допуснати правописни и граматични грешки. В някои случаи са използвани сложни съставни изречения с подчинен смисъл, което прави четеното затруднително.

2. Функционалните зависимости на фиг. 4-7 се нуждаят от задълбочен анализ, тъй като съответствията, които се наблюдават на графиките будят въпроси дали това, което виждаме е свързано със заключението на автора.

3. Смятам, че работата има сериозно научно и особено, практическо приложение за производствените процеси в ЛНБ и вероятно не само за него.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният ми за рецензиране труд по обем и качество отговаря на изискванията на ЗНСНЗ и ПП за присъждане на ОНС „доктор” и предлагам на НЖ при Университета „Проф. Д-р Ас. Златаров“ Бургас да гласува за присъждане на ОНС „доктор” на магистър инж. Радослава Валентинова Николова.

София, 15.02.2019

ПОДПИС:

Подпис заличен,

чл.2 ЗЗЛД

/Проф. дн С. Раковски/