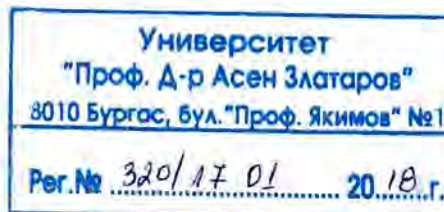


**ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ**  
**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ**

---



**РЕЦЕНЗИЯ**

от професор дхн Славчо Раковски

**ОТНОСНО:** защита на докторска дисертация на магистър инж. Таня Тенчева Цанева от Университет „проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас на тема „Корелиране и моделиране на свойствата на тежки нефтени остатъци от различен произход и на получените от тях фракции“ за присъждане на образователна и научна степен “доктор” по Научна специалност: 02.10.23 Технология на природните и синтетичните горива с Научни ръководители: доц. д-р Магдалена Миткова и доц. дхн Дичо Стратиев

Магистър инж. Таня Тенчева Цанева (1987) завършва Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас през 2013 и до момента работи в Център за кариерно развитие. От 2014 до 2017 е докторант.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен катедрен съвет на катедра „Индустриални технологии и мениджмънт“ в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас през 2017.

Дисертацията съдържа 6 глави и има обем 138 страници. Библиография – 312 литературни източника. Брой на фигурите – 32, а на таблиците – 33.

Резултатите от изследванията – 4 бр. са публикувани в 4 специализирани научни списания и има забелязани 6 бр. цитата на трудовете. Тя е член на научния колектив с ръководител доц. Стратиев първи автор в повечето публикации, а тя сред следващите автори. По мястото в авторския колектив е трудно да се определи нейния принос, но по характера на извършените изследвания, вероятно е извършила значителен по обем работа.

Понастоящем повечето от половината от световните нефтени резерви са под формата на тежки масла като мазут, тежък нефт, битуминозни пясъци, нефтени шисти и битум. Тези суровини се характеризират с високо съдържание на примеси като сяра, азот, метали и др. От друга страна увеличеното търсене на „леки дестилати“ е свързано с изискванията за производство на чисти горива, в които съдържанието на сяра е почти нула (10 ppm).

Тези обстоятелства налагат да се търсят възможности за адаптиране на съществуващите технологии и проектиране на бъдещи такива към преработване на по-тежки суровини. Тези технологии са термични и термокаталитични като протичат при високи температури, с или без катализатор, с или без водород.

Въпреки големия напредък, постигнат при преработката на тежки суровини, все още съществуват пропуски при охарактеризирането на тежките нефтени суровини и влиянието на техните свойства върху термичните и термокаталитични процеси на превръщане. Много са въпросите за влиянието на молната маса на асфалтените. Благодарение на прогреса в инструменталните методи за анализ и компютърните технологии са разработени методи, които позволяват симулиране на разпределението на свойствата на индивидуалните компоненти, изграждащи тежките нефтени фракции. Тези методи след това се прилагат за анализ и моделиране на процесите на конверсия на тежки нефтени остатъци.

В настоящия дисертационен труд е поставена цел да се изследват възможностите за корелиране и моделиране свойствата на тежки нефтени остатъци от различен произход (географско разположение на

източника на нефт и на получените от него тежки остатъчни фракции и различни процеси като висбрекинг и хидрокрекинг на гудрон Н-Oil).

За постигането на тази цел са формулирани следните задачи:

Охарактеризиране на голям на брой вакуумни остатъчни нефтени фракции от различен произход.

Определяне параметрите на прецизността на метода за определяне на групов въглеродороден състав чрез използване на елуентна течна хроматография.

Извеждане на корелации между различните свойства тежките фракции.

Стимулиране разпределението на свойствата на тежки нефтени остатъчни фракции по компоненти чрез използване на стохастични модели.

**Изследвана е връзката между свойствата на вакуумни остатъци от различен произход и техните фракции от деасфалтизати и асфалтени.**

Вакуумните остатъци са трудни за анализиране поради тяхната екстремни физически и химически свойства. Пореди това за измерване плътността на вакуумните остатъци, последните са смесват в различни съотношения с тежък каталитичен газьол от каталитичен крекинг. Екстраполирането на стойностите на плътността на тежките вакуумни остатъци се реализира при нулево процентно съдържание на тежък каталитичен газьол.

Резултатите, представени в таблица 1 показват, значителна разлика в стойностите на плътността (измерена посредством пикнометър при 20°C и екстраполираната при нулево съдържание на тежък каталитичен газьол) на четири вакуумни остатъка са Томск (1.0641 и 1.0437 g/cm<sup>3</sup>), 35% Рас Гариб/10% Казахски/10% Киркук/45% Ребко (1.0580 и 1.0840 g/cm<sup>3</sup>), Казахски (1.0040 и 0.9700 g/cm<sup>3</sup>) и Орикс (1.0700 и 1.0870 g/cm<sup>3</sup>).

Критерии за оценка на точността на измерената стойност на плътността на вакуумните остатъци са зависимостите: плътност–съдържание на водород, съдържание на въглерод по Конрадсон–съдържание на водород и плътност–съдържание на въглерод по Конрадсон.

Установено е, че коефициентът на корелация на зависимостта плътност–съдържание на водород има стойност 0.9893, а коефициентите на корелация на зависимостите съдържание на въглерод по Конрадсон–съдържание на водород и плътност–съдържание на въглерод по Конрадсон са съответно 0.9843 и 1.0000.

Имайки предвид, че висбрекинга и хидрокрекинга са термични процеси, промените, които настъпват в макроструктурата на асфалтеновата молекулата могат да бъдат причина за по-слабата зависимост на вискозитета на превърнатите вакуумни остатъци от съдържанието на асфалтени. Както се вижда от данните в таблица 3 вискозитетът на получените деасфалтизати зависят най-вече от съдържанието на водород и отношение Н/С. Колкото по-високо е съдържанието на водород, толкова по-нисък е вискозитетът на вакуумните остатъци. Това се потвърждава и от изведеното в настоящата работа уравнение (53), което показва, че колкото по-високото е съдържанието на наситени въглеродороди (по-ниско съдържание на аренови структури), толкова по-нисък е вискозитет на тежките нефтени остатъци.

В таблица 6 са представени данни за вискозитет, плътност и дестилационни характеристики на суровина за инсталация „Каталитичен Крекинг“ (хидроочистен вакуумен газьол) и остатък (шлам) от инсталация „Каталитичен Крекинг“, намираща се на територията на „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД. Съдържанието на наситени въглеродороди в тези два вакуумни газьола се различава значително: 55.7% за шлама и 14.3% за хидроочистения вакуумен газьол. Молната маса пресметната, чрез корелацията на Goosens е 369 g/mol за хидроочистения вакуумен газьол и 261 g/mol за шлама. Вискозитетът на хидроочистения вакуумен газьол е 14.8 mm<sup>2</sup>/s, а на шлама е 25.5 mm<sup>2</sup>/s. Независимо от по-ниската молна маса (на шлама), по-високо съдържание на аренови структури в шлама води до почти два пъти по-висок вискозитет в сравнение с вискозитета на хидроочистения вакуумен газьол. Следователно, най-голямо влияние върху вискозитета на тежките нефтени остатъци оказва съдържанието на асфалтени (фракция, притежаваща най-висока степен на ароматност), а не съдържанието на малтени (наситени, аренови и смоли). Това не означава, че асфалтеновата фракцията е тази с най-висока молна маса в тежките нефтени остатъци.

**Изследвана е точността на метода за определяне на групов въглеродороден състав (НАСА) на вакуумни остатъци от различен произход.**

Съществено място в нефтепреработването заемат адсорбционните процеси за разделяне на нефтени фракции. Методологията за разделяне и определяне на групите въглеродородни фракции в тежките нефтени остатъци се основава на два стандарта – ASTM D 2007 и ASTM D 2549. Първият от тях използва глинести материали (бентонит, монтморилонит), а вторият – силикагел. Стандарт ASTM D 2007 класифицира нефтени проби с начална температура на кипене  $\geq 260^\circ\text{C}$  в четири групи въглеродороди: - аренови въглеродороди, - наситени въглеродороди, - смоли и асфалтени. Разделянето и определянето на характерни аренови и



неаренови фракции от въглеродородни смеси, кипящи в интервала 232–538°C се извършва съгласно процедура, описана в стандарт ASTM D 2549. От споменатите по-горе стандарти, само ASTM D 2007 е приложим за НАСА анализ на типични тежки нефтени остатъци, съдържащи значително количество компоненти с температура на кипене > 538°C. Недостатък на стандарт ASTM D 2007 е отсъствието на данни за точността на определяне на различни НАСА фракции по отношение на съдържанието на асфалтени.

За определяне възпроизводимостта на НАСА анализа (разделяне на фракции: наситени въглеродороди, аренови въглеродороди, смоли и асфалтени) са изследвани четири вакуумни остатъка, получени при първична преработка и такива, получени от процеса хидрокрекинг (инсталация „Н-Ойл“). Анализът за разделяне на фракции наситени въглеродороди, аренови въглеродороди, смоли и асфалтени, четирикратно за всеки един от четирите вакуумни остатъка е извършен с помощта на течна адсорбционна хроматография върху силикагел (табл. 7).

С помощта на уравнения (2) – (4) и резултатите от табл. 7 са изчислени стандартните отклонения (SD) и доверителните интервали (CL). Данните показват, че фракцията наситени въглеродороди е с най-ниска температура на кипене от трите групи въглеродородни фракции. Фракция аренови въглеродороди е с температура на кипене по-ниска или равна на температурата на кипене на фракция смоли. Разликата между температурата на кипене на фракциите смоли и аренови въглеродороди е осезаема при продукта от инсталация Н-Ойл, фигура 10) и не толкова ясно изразена, какъвто е случаят с вакуумен остатък Вал да гри, фигура 8).

Фигура 11 изразява изменението на съдържание на водород в наситени въглеродороди, аренови въглеродороди и смоли като функция от температурата им на кипене при 50% дестилирана фракция. Данните показват правопрпорционална връзка между разликата в съдържанието на водород в наситени въглеродороди, аренови въглеродороди и смоли и разликата между температурата на кипене при 50% дестилирана фракция.

Установено е, че колкото е по-голяма разликата в съдържанието на водород във фракциите наситени въглеродороди, аренови въглеродороди и смоли, толкова е по-голяма разликата в тяхната температурата на кипене при 50% дестилирана фракция (фиг. 10). От трите изследвани вакуумни остатъка, разликата в съдържанието на водород във фракциите смоли и аренови въглеродороди е най-голяма, което потвърждава данните, представени на фигура 9.

От направените изследвания може да бъде направено заключение, че фракция асфалтени трябва да има най-висока температурата на кипене при 50% дестилирана фракция. Тези данни илюстрират полезността на разделяне на фракциите наситени въглеродороди, аренови въглеродороди, смоли и асфалтени за разкриване на изключително сложната химическа природа на вакуумните остатъци.

**Изследвана е възможността за симулиране разпределението на температури на кипене и молекулни маси на тежки нефтени остатъци.**

Високата цена и ниското качество на нефта, както и голямата разлика между цена и транспорт на светли и тежки горива са причина за усъвършенстване на вече съществуващи и/или разработване на нови технологии за преработване на тежки нефтени остатъци. Пониженото търсене на тежки нефтени продукти допълнително потвърждава необходимостта от развитие на технологиите за преработване на тежки нефтени остатъци в нефтопреработвателния бизнес. Основният фактор, оказващ най-голямо влияние върху работата на инсталациите за преработка на тежките нефтени остатъци е качеството на суровината. Това обяснява необходимостта от тяхното охарактеризиране.

#### **Разпределение на температури на кипене.**

С помощта на симулантна (ASTM D 7169, IP 507 EN 15199-2), молна и високотемпературна симулантна дестилация (ASTM D 5236) са получени 410 температури на кипене (T5%–T95%) на атмосферни и вакуумни остатъци. На същите атмосферни и вакуумни остатъци са симулирани температури на кипене (T5%–T95%) посредством модела на Riazi и функцията за разпределение Weibull extreme. Корелацията между измерените и симулираните температури на кипене и по двата модела за разпределение е представена на фиг. 12. Тези данни несъмнено показват, че крайт на кипене на различните тежки нефтени остатъци може да бъде различен и много по-висок от 770°C, какъвто е лимитът на съвременните методи на симулантна дестилация. Интересно е да се отбележи (табл. 12), че Уралския атмосферен остатък има по-високи T95% (909) и T99% (1150°C) от тази на Уралския висбрекинг остатък от T95% (815°C) и T99% (903°C). Уралския висбрекинг остатък и атмосферен остатък от хидрокрекинг на Н-Ойл са получени при конверсия (термичен крекинг, (висбрекинг) и хидрокрекинг) на Уралски вакуумен остатък. Изглежда, че висококипящите компоненти от вакуумен остатък, получен от Уралски вакуумен остатък се превръщат в нискокипящи, което води до намаляване на крайната температура на кипене на непревърнатата суровина.

#### **Разпределение на молекулни маси.**

За описание на данни, получени от Boduszynski за молекулни маси на пет атмосферни остатъка и на девет атмосферни остатъка изследвани от докторанта са приложени и моделите за разпределение Weibull extreme и Riazі. Данните на Boduszynski са получени, чрез измерване на налягането на наситените пари с осмометрия, докато тук в дисертацията са получени с помощта на корелацията на Goossens.

На фиг. 14 е представена корелация между измерени и предсказани стойности за разпределение на молекулни маси посредством модела на Riazі (а) и модела Weibull extreme (б) за 114 точки (молекулни маси) при 14 атмосферни остатъка. Данните показват, че модела Weibull extreme по-добре интерполира разпределението на посочените молекулните маси на 14-те изучавани атмосферни остатъка – средните абсолютни отклонения за модела Weibull extreme и Riazі са съответно 6.1 и 9.3 g/mol.

Данните в таблица (15) показват, че Мая и Оф шор Калифорния също съдържат тежки компоненти, чиито молекулни маси са много по-големи от 2000 g/mol. Данните в таблица (16) за Уралски атмосферен остатък, Уралски вакуумен остатък и Уралски H-Oil показват, че крайните молекулни маси на превърнатите атмосферни остатъци са по-ниски от тези на първичните Уралски атмосферни остатъци. Това твърдение съответства на резултати, представени в други работи, където е представено, че асфалтените намаляват молна си маса по време на термично превръщане и в двата случая термичен крекинг и хидрокрекинг. Това би могло да се разглежда като друго доказателство за съответствието в крайни молекулни маси на тежките нефтени остатъци, получени чрез екстраполация, използвайки разпределителния модел на Riazі. Тези резултати показват, че стойността на крайни молекулни маси на тежки нефтени фракции може да бъдат различни за нефтове от различен произход.

**Изследвана е възможността за симулиране разпределението на физикохимични свойства и съдържание на аренови въглеводороди в тежки нефтени остатъци.**

За да се установи дали използваните модели на Riazі, Weibull extreme и този предложен от Bozzano са подходящи и за предсказване на разпределението на специфичната плътност и отношението H/C на атмосферни и вакуумни остатъци са използвани литературни данни на Altgelt и Boduszynski.

Плътността на атмосферните остатъци (получени от различни видове нефт) Каспийски (Казахстан), Урал (Русия), Сибирски лек (Русия), Басра (Ирак), Киркук (Ирак), Ел бори (Либия), Боскан (Венецуела), H-Oil (хидрокрекинг на вакуумен остатък от Уралски нефт) и вакуумен остатък получен от висбрекинг от Уралски нефт е измерена при 15°C в съответствие със стандарт ASTM D-4052

Данните за отношението C/H и специфична плътност на пет атмосферни остатъка, относителната плътност и съдържание на аренов въглерод и водород на девет атмосферни остатъка, получени в това изследване са тествани с трите модела за разпределение: Bozzano, Riazі и Weibull extreme за симулиране разпределението на тези свойства. Стойностите на корелационните коефициенти показват, че моделът за разпределение на Bozzano (фиг. 15) най-добре описва свойствата плътност, отношение C/H, съдържание на аренов въглерод и водород на разглежданите в настоящата работа тежки нефтени остатъци.

Известно е, че отношението на C/H при тежките нефтени остатъци е тясно свързано както с плътността, така и с фракцията аренов въглерод. Choudhary представя зависимост между съдържание на аренов въглерод и водород в тежки нефтени остатъци като функция от тяхната специфична плътност и T50. Тази зависимост е използвана в настоящата работа. Резултатите показват, че функциите за разпределение на Bozzano, Riazі и Weibull extreme не винаги могат добре да опишат разпределението на свойства като отношение на C/H, съдържание на аренов въглерод и водород в тежките нефтени остатъци. На фигура 16 е представено предсказаното разпределение на отношението C/H за атмосферни остатъци Керн ривър (а) и Мая (б). Установено е, че разпределението на C/H за атмосферния остатък Керн ривър е сравнително добре предсказано ( $R^2=0.9844$  за модела на Bozzano,  $R^2=0.9799$  за модела на Riazі и  $R^2=0.9826$  за Weibull extreme), а това за остатък Мая е незадоволително ( $R^2=0.8875$  за модела на Bozzano,  $R^2=0.7511$  за модела на Riazі и  $R^2=0.7799$  за Weibull extreme). В атмосферния остатък Мая три от фракциите (9.6, 23.9 и 32.4 мас. %) имат еднаква стойност (0.621) на отношението C/H, а при атмосферния остатък Керн ривър отношението C/H непрекъснато се повишава с нарастване на количеството дестилирана фракция. Подобно несъответствие е наблюдавано в работите на Harding и Dominguez при изследване на фракции от каталитичен крекинг с различен температурен обхват при разделяне съответно на високосернист вакуумен газбол (SINGO) и мексикански вакуумен газбол. Фигури (17) и (18) представят данни за съдържание на ароматна фракция в горепосочените вакуумни газболи, предсказано с помощта на трите модела за разпределение (Riazі, Bozzano и Weibull extreme).

За трите разпределителни модела, изчислената плътност на асфалтените от H-Oil (Уралски) бе най-ниска в сравнение с тази на асфалтените от Уралски и Уралски вакуумен остатък. Тези изследвания подкрепят твърдението, че трите модела за разпределение (Bozzano, Riazі и Weibull extreme) не винаги могат

достоверно да опишат реалното разпределение на свойствата, които оказват влияние върху съдържанието на аренови въглеводороди в тежките нефтени фракции.

В резултат на извършените изследвания и направеният им анализ може да се каже, че:

Плътността на високо вискозни имащи висока температура на топене тежки остатъчни нефтени фракции може да бъде измерена погрешно, когато се използва пикнометър. Разреждането с високо ароматна нефтена фракция като газол от каталичен крекинг и измерването на плътността с апарат на Anton Paagi преизчисляването на плътността на чистата тежка нефтена фракция дава по-точни и логични резултати.

Използването на метода за разреждане, описан по-горе дава по-точни резултати при измерването на вискозитета на тежки нефтени фракции, които съдържат по-голямо количество асфалтенова фракция.

Изведени са нови корелации, с разширен диапазон на вариране, които позволяват предсказване на съдържанието на водород, отношението Н/С от плътността на остатъчните фракции.

Изведени са корелации между съдържанието на наситени въглеводороди и плътността и вискозитета и съдържанието на асфалтени в остатъчните нефтени фракции.

Данните, генерирани в настоящия дисертационен труд, от високо температурна симулантна дестилация (ASTM D-7169) на гудрони и на получените от тях деасфалтизати и използваната корелация на Goosens за молната маса на асфалтените, подкрепят твърдението на Mullins, че молната маса на асфалтеновата фракция е  $750 \pm 250$  g/mol.

Установени са разпределенията на температурите на кипене и молекулните маси на 34 вида тежки нефтени остатъци. За тяхното симулиране са приложени две вероятностни функции за разпределение – Riazі (с три параметъра) и Weibull extreme (с четири параметъра).

Прилагането на три параметричния стохастически модел на Riazі предсказва с по-висока точност крайните температури на кипене на тежки нефтени фракции. Чрез използване модела на Riazі е установено че крайните температури на кипене на изследваните тежки нефтени остатъци могат да варират между 897 и 2090°C, а крайните молекулни маси могат да варират между 1328 и 9398 g/mol.

Получените резултати потвърждават, че стохастическите модели за разпределение на Riazі и Weibull extreme могат да се използват за симулиране и моделиране разпределението на свойства като температура на кипене и молна маса на тежки нефтени остатъци. За първи път е установено, че три параметричният модел на Riazі предсказва с по-висока точност тези две свойства на тежките нефтени остатъци.

Опитът за симулиране разпределението на аренови въглеводороди във вакуумни газболи, използвайки три стохастически модела: на Bozzano (дву-параметричен), Riazі (три-параметричен) и Weibull extreme (четири-параметричен) показва, че за някои тежки нефтени фракции е възможно предсказване на разпределението на ареновите въглеводороди чрез изследваните стохастически модели, докато за други това не е възможно.

**В резултат от анализа на получените резултати могат да се отбележат следните научни и научно-приложни приноси:**

Създадена е база данни със свойства на голям брой (72) тежки нефтени остатъци от различен произход (36 гудронови фракции и на получените от тях 36 деасфалтизата);

Изведени са корелационни зависимости между различните свойства на изследваните 72 тежки нефтени остатъци;

Определени са параметрите на прецизност (стандартно отклонение и доверителен интервал) на метода за определяне на групов въглеводороден състав на гудронови фракции чрез използване на елуентна течна хроматография.

Адаптираният в настоящият дисертационен труд метод за определяне на групов въглеводороден състав на гудрони се характеризира с прецизността на стандартизирания метод ASTM D 2007.

За първи път при анализ на високо температурна симулантна дестилация на групите въглеводороди е установено, че температурите на кипене нарастват в реда: наситени < аренови ≤ смоли. Увеличаването на ароматичността на дадена фракция, съдържаща се в тежките нефтени остатъци е съпроводено с увеличаване на нейната температура на кипене.

Изведените корелации в настоящия дисертационен труд могат да бъдат използвани за идентифициране на грешни стойности при измерване на плътността и съдържанието на въглерод по Конрадсон на тежки нефтени остатъчни фракции.

За първи път в химията на тежките нефтени остатъци са използвани стохастическите методи за моделиране на техните свойства като способ за дефиниране на температурите на кипене и молната маса на най-тежките компоненти от гудроните-асфалтените.

Докторантът е усвоил редица научни методи за анализ и е изпълнил частта от ОНС „доктор“ – образователната в пълен обем, а проведените обсъждания, анализи, постановката на научните задачи и получените резултати, свидетелстват за усвояване на научните основи на исканата степен.

#### **ЗАБЕЛЕЖКИ И ПРЕПОРЪКИ**

Работата не е лишена от правописни, граматични и лексиконни грешки. Но мога да кажа, че това не пречи на прочита на работата. Изобилният графичен, табличен и математичен материал осветлява постигнатите резултати по-най добър начин. Препоръчвам получените резултати да станат достояние на студентите и технолозите в нефтохимията.

#### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Представеният ми за рецензиране труд по обем и качество отговаря на изискванията на ЗНСНЗ и ПП за присъждане на образователна и научна степен “доктор” по Научна специалност: 02.10.23 Технология на природните и синтетичните горива и предлагам на НЖ при Университета „Проф. Д-р Ас. Златаров“ Бургас да гласува за присъждане на ОНС „доктор” на магистър инж. Таня Тенчева Цанева.

София, 13.01.2018 г.

Подпис:

