

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертация на тема :„ НОВИ ТЕХНОЛОГИЧНИ РЕШЕНИЯ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА БЕНЗИНИ СЪС СВРЪХНИСКО СЪДЪРЖАНИЕ НА СЯРА”

автор : инж. Георги Стоилов Аргиров

рецензент : проф. д-тн Петко Стоянов Петков

Авторът на дисертационния труд инж.Георги Стоилов Аргиров е завършил средното си образование в Техникум по индустриална химия по специалност „Технология на нефта и газа” и магистърска степен в Университет „проф. д-р Асен Златаров „ Бургас през 1995 г., по специалност „Технология на силикатите”. От тогава до сега работи в областта на нефтопреработването в нефтохимическия комбинат в Бургас като преминава по етапно през длъжностите оператор в производство, технолог, научен сътрудник първа – трета степен в „Изследователска лаборатория”, група каталитични процеси, зам. началник производство – Проект „Комплекс за преработка на тежки остатъци” и главен технолог на проект „ Изграждане на комплекс Хидрокрекинг”.Това ми дава основание още в началото на рецензията си да покажа богатия професионален опит на авторът на дисертацията.

Темата на дисертацията е съобразена с актуалните проблеми на неговия работодател „Лукойл Нефтохим Бургас „ АД България във връзка с европейските изисквания за производство на горива със много ниско съдържание на сяра. В направения задълбочен теоретичен обзор, в който са разгледани проучванията отразени от 164 литературни източника, отпечатани за последните десет години, авторът отбелязва, че няма системни

изследвания върху съчетаването на хидрообработването на вакуумен газьол с хидрообработването на леки и тежки фракции на крекинг – бензини. Малко са и данните за влиянието на сяра в бутеновата суровина върху процесите на алкилиране и изомеризация при използването на съвременните паладиеви катализатори. Не е изследвано влиянието на C_4 - фракция от пиролиз в лифт реактор на ККФ върху качеството на крекинг – бензина, както и влиянието на технологичните условия в промишлените платформингови хибридни инсталации върху качеството на реформата. Липсват данни, с които да се направи връзка между лабораторното и промишленото хидрообработване на висбрекинг бензин, което да дава възможност за прогнозиране качеството на крайния продукт. Всичко това дава повод на автора на дисертацията да планира правилно задачите и целите на проведените изследвания в четири основни направления.

Изследванията започват естествено с анализите на изходните суровини и използваните методи за анализ. Използвайки съвременни и стандартни методики са показани в таблична форма физикохимичните свойства на различните видове бензини, C^4 фракция и вакуум газьоли.

Следващият етап на експеримента има за цел да се проучи възможността за получаване на бензини със свръхниско съдържание на сяра чрез използването на съчетана хидрообработка на суровини, произхождащи от нефт тип „Урал”. За целта е използван крекинг бензин получен от предварително хидрообработен вакуумен газьол дестилиран от нефт тип „Урал”. При директното му хидриране се понижава значително октановото число, поради което бензина се разделя предварително на четири фракции, които се анализират за съдържание на сяра и високооктанови алкени. Това първоначално изследване дава основание да се предполага, че ако отделни фракции се хидрират разделно, може да се постигне намаляване

съдържанието на сяра и запазване на по-високо октаново число. Смятам, че данните отразени в табл.11 са точни, но могат да се представят по - нагледно и да не затрудняват излишно читателя. Изследванията в тази насока се задълбочават, като крекинг бензина се разделя в два нови интервала на кипене. Хидрирането на двете по тежки фракции от крекинг бензина в пилотна инсталация върху катализатор ТК-576 потвърждават направените предположения, като съдържанието на сяра и в двата тежки бензина пада под 1ppm. Получава се минимално намаляване на арените до 2%, като нараства съответно съдържанието на алкани и циклоалкани в хидрообработения продукт. В същото време се установява много малко снижаване на октановото число в сравнение с директното хидриране на цялата фракция от крекинг бензин. Получените резултати дават възможност така да се блендират отделните фракции, че да се получи ниска загуба на октаново число и нискосернист бензин. Изследванията са интересни и биха имала по - голям ефект, ако при предварителното разделяне на изходната фракция от крекинг бензин по метод ASTM D 2892 не бяха допуснати около 13% загуби на предимно леки, но ценни по отношение на октаново число въглеводороди.

Направени са и проучвания за възможностите на предварителното хидроочистване на суровината за каталитичен крекинг в промишлена инсталация в производството на ККФ на ЛНХБ. За целта е използван вакуумен газьол и е проследена зависимостта на съдържанието на сяра в суровината и съдържанието и в крекинг бензина. При тези изследвания се получават почти еднакви резултати с проведените аналогични изследвания от фирма „Халдор – Топсо,, – Дания. В резултат на тези изследвания се стига до заключение, че за да се получи бензин , отговарящ на европейските норми, съдържанието на сяра в суровината трябва да е между 100 и 200ppm. Изведените кинетични уравнения дават възможност познавайки кинетиката

на процесите в промишлената инсталация за хидроочистване на тежък вакуумен газбол в производство „ККФ” на ЛНХБ да се обезпечи ниво на сяра в суровината за ККФ в оптимално ниво за да се произведе бензин със съдържание на сяра до 10ppm. Това проучване е достатъчно задълбочено за да мога да твърдя, че е един от основните научни приноси на дисертацията пряко свързани с оптимизиране работата на инсталацията за хидрообезсерване на суровината на ККФ.

Следващата важна задача на проведените изследвания е да се проследи влиянието на съдържанието на сяра в C_4 - фракциите върху каталитичната и изомеризираща активност на осем вида паладиеви катализатори със съдържание на паладий от 0,2 до 0,7 %. Изследванията са проведени в пилотна инсталация при условия максимално близки до тези на промишлената инсталация за селективно хидриране и със суровина не съдържаща сяра. Резултатите показват, че в продължение на пет часа за всички катализатори конверсията варира от 90 до 100%. Направените анализи дават предимство на катализаторните образци отбелязани, като „F” и „A”. Тези изпитания продължават и със суровина съдържаща различно количество сяра. По този показател суровините са разделени според нивата на меркаптановата сяра на четири групи: до 50 ppm наречени „типични”, до 150 ppm - „високи”, до 250ppm - „умерено високи” и „свръх високи” над 250ppm. По този начин са редуцирани изследваните суровини от групите до 9 бр. От всичките катализаторни образци най-подробно е характеризират образец „E”, който има най-добра устойчивост спрямо суровини с високо съдържание на сяра. Направени са и опити за извеждане на емпирични математични модели, които дават възможност да се изведат предсказващи модели при различни състави на суровините. В тази област е необходимо да

се проведат повече експерименти и вероятно биха се получили интересни резултати както от научен, така и най-вече с практически характер.

В това направление изследванията продължават с проучване влиянието на съдържанието на сяра в суровината върху изомеризиращата активност в процеса на селективно хидриране. Насоката на изследванията са базирани на двата най-активни в процеса на хидриране образци „Е” и „С”. Двата катализатора дават близка селективност по отношение реакциите на хидриране до алкени до 98% при суровини с 130 ppm сяра и 100% при суровини с 385 ppm сяра. Изомеризиращата активност на образец „С” намалява с увеличаване съдържанието на сяра в суровината. Тези изследвания дават основание на ЛНХБ да заменят съществуващият до момента катализатор с образец „Е” в инсталацията за селективно хидриране на 1,3 - бутadiен в суровината за сярно кисело алкилиране.

Направени са и проучвания за алтернативно преработване на C_4 - фракциите от пиролиз в инсталациите на ККФ. За целта фракцията C_4 е подавана в средната част на лифт-реактора на ККФ в количество 2,7% от суровината представляваща хидротретиран вакуум газол. Резултатите показват, свойствата на получения бензин остават непроменени. Естествено е при тази смес да се получи нарастване на коксообразуването върху катализатора, което автора обяснява с реакции на полимеризация и поликондензация между 1,3 - бутadiена и ацетиленовите въглеводороди.

Изследвани са и възможностите на инсталациите за каталитичен реформинг за производство на нискосернисти бензини. В процеса на тези проучвания е установено проникване в тръбното пространство на комбинирани топлообменници суровина/ продукт в хидроочисващата секция на реформинга. Практически е известно, че с увеличаване октановото число на реформата, добивът му ще се намалява. Това се наблюдава до

работата на инсталацията до 16 –я месец, след което поради дезактивиране на катализатора е наложено повишаване на температурите на вход на суровината в реакторите. През периода на провеждане на тези експерименти са направени редица важни расъждения относно реакциите в отделните реактори на реформинга, като основния извод е, че намаляване селективността на процесите, респективно добивът на реформат, при постоянно октаново число е пряко свързано с повишеното съдържание на сяра в суровината за платформинга. Последвалото задълбочено изследване на процеса реформинг с различни моделни суровини дава възможност на автора на дисертацията да провери различни известни до сега математични методи за предсказване съдържанието на арени, н-алкани и изо-алкани в реформата в зависимост от някои физикохимични данни на изходната суровина. Получените експериментални резултати позволяват да се изведат корелации и да се изведе уравнение за изчисляване съдържанието на арени в реформата само по данните за плътността и рефракцията. Направените сравнения за съдържанието на арени в реформата чрез традиционния газ-хроматографски метод и предложеното уравнение дава задоволителна възможност за използването му в ежедневната практика на ЛНХБ.

В последната глава на дисертацията се изследва възможността за получаване на нискосернисти бензини при използване като суровини на хидрообработен бензин от висбрекинг и негови смеси с бензинови фракции от пряка дестилация и от стабилизация на хидроочистени среднодестилатни фракции. Това са много трудни за преработване суровини, от които да се получат на бензини отговарящи на европейските изисквания, поради съдържащите се в тях високи концентрации на алкени, сяроводород и меркаптани. В процеса на изследванията се установява, че разликата на температурата на суровината на вход и на изход от реактора, тъй като

реакцията е екзотермична, много силно зависи от съдържанието на алкени в суровината. Установи се, че тази зависимост е линейна и специфична за всеки вид реактор и за да се осъществи нормална хидрообработка е необходимо да се ограничи количеството на алкени в суровината. Това налага в изследванията да се раздели бензина от висбрекинг на лека фракция до 120 °С, която да се използва като суровина за пиролиз, останалата тежка фракция 120-205 °С, да се използва като суровина за реформинг. На базата на тези и при работа в промишлени условия, след влизане на стандарта ЕВРО-5 за съдържание на сяра в бензините до 10ppm, ЛНХБ взема решение за пренасочване на различните потоци на бензинови фракции в комбината. Лекия бензин от висбрекинг да се хирообезсерва в съответната инсталация на производство „Ксилоли”, бензините от стабилизация от хидроочистването на средните дестилати да се стрипирират от сяроводорода в инсталациите на АД съвместно с НОБ. По този начин тежката част от алкените остава във фракция 105 – 180 °С и се подава като суровина за реформинг, а леката се хидроочиства и се използва като компонент на бензини със свръх ниско съдържание на сяра.

Направените изводи от проведените изследвания са целенасочени и отговарят на действително постигнатите резултати. Приносите имат както научен , така и огромен практически интерес. Това се доказва най-вече от решенията, които взема ръководството на ЛНХБ да пренасочи основните си бензинови фракции към съответните инсталации за да произвежда бензини, съобразени с Европейските изисквания. Голямата по обем извършена изследователска работа, дава идеи за по-задълбочени изследвания в отделни области на нефтопреработването при производството на свръхниско сернисти горива. В този смисъл смятам, че авторът си е поставил много голяма по обем задача, касаеща практическата страна на въпроса, свързана основно с

производството на бензини с европейски показатели в ЛНХБ и това не му дава възможност в достатъчна степен да вникне в научната страна на протичащите процеси разглеждани в съответните глави на дисертацията. Поради тази причина за да не излезе от традиционните размери на една дисертация, основни детайли от разработката, свързани със значимостта на провежданите изследвания, са дадени в 19 страници като приложение.

Основната част от направените изследвания са публикувани в пълен текст в шест специализирани международни издания с импакт фактор и са изнесени в две научни конференции в Братислава. По тези статии има открити три цитата в престижни научни списания. Направените изследвания в подходящ съкратен вид са отразени в автореферата, от който може също да се направи извод за научните и практически достижения на представената дисертация.

В заключение считам, че представената за рецензия дисертация отговаря на изискванията на Закона за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности, както и на аналогичния Правилник в ХТМУ. В дисертацията проличава огромния научен и практически опит на дисертанта и има както научен, така и практически приноси в областта на производството на бензини със свръхниско съдържание на сяра не само за ЛНХБ, но и за световната нефтопреработвателна промишленост. **В заключение си позволявам да препоръчам на Уважаемото от мен Научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор” на инж. Георги Стоилов Аргиров.**

Рецензент:



/проф.д-р Петко Ст. Петков/

Дата: 30.08.2012 г.