

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертация на тема,, Технологични подходи за повишаване на добивите и качеството на ценни продукти от каталитичен крекинг”

с автор инж. Ивелина Костова Шишкова

Рецензент проф. д-н Петко Соянов Петков

Представената ми за рецензия дисертация обхваща актуален и важен за нефтопреработването проблем, свързан с получаването на качествени стокови продукти при вторичното преработване на нефта чрез процесите на каталитичния крекинг. Авторката на дисертацията инж. Ивелина Костова Шишкова притежава задълбочени познания в областта на технологията на основния органичен синтез, тъй като последователно се е обучавала по тази специалност от 1989 – 1993 година в техникум по индустриална химия в гр. Бургас и в последствие през периода 1993-1998г е получила и магистърско образование в Университет „проф.д-р Ас.Златаров” от същия град. От 01.01.2002г. започва работа в ИНН към „Лукойл Нефтохим Бургас” АД – гр.Бургас като технолог в научна лаборатория по „Нефтопреработване” и от 01.2004г. заема длъжността н.с. III ст. В изследователската лаборатория на дружеството, като съсредоточава работата си в сферата на „катализатори и каталитични процеси в нефтопреработването”. От 2010 г. е ръководител на Изследователска лаборатория като организира и ръководи цялостната изследователска дейност на лабораторията в областта на нефтопреработването.

Обект на изследване в представената ми за рецензия дисертация е съсредоточен в областта на каталитичния крекинг, който през последните години се оформи като един от основните процеси в нефтопреработването. Каталитичният крекинг се определи като основно средство на съвременните рафинерии, чрез което се произвеждат висококачествени компоненти за горива и суровини за нефтохимията. Оптимизиране работата на инсталацията за каталитичен крекинг тип флуид е сложен процес с огромен практически интерес. Намирането на оптимум изисква познаване на закономерностите, които свързват добивите и качеството на продуктите с работните параметри на инсталацията като цяло. В тази връзка дисертанката предлага нови подходи за повишаване на конверсията, добивът и качеството на продуктите от каталитичен крекинг, които правилно формулира в шест основни цели на дисертацията.

Направените литературни проучвания на досегашните научни постижения в областта на каталитичния крекинг са изложени в обем на тридесет стандартни машинопис листа. Правилно обзорът започва с кратко описание на историческите виждания и съвременните теории за химията на каталитичния крекинг. Подробно е разгледан карбоний йонния механизъм, приложен към реакциите на каталитичен крекинг. Проучени са и сведенията за каталитичен крекинг конкретно за вакуумен газьол и използваните катализатори за превръщането на тежката въглеводородна суровина във висококачествени компоненти за моторни горива. Вижда се, че опитът в изследователската и промишлената дейност показва, че правилният баланс между активността на използвания катализатор е сложна функция от типа на суровината, замърсяването с метали и работните

условия на инсталацията. Това е важно при въвеждане на определен катализатор в промишлена експлоатация, а това влияе директно върху икономическите резултати на инсталацията и общата рентабилност на рафинерията. В тази насока са проследени направените до сега проучвания за влиянието свойствата на суровината върху разпределението и качеството на крайните продукти. Разгледани са и сведенията за топлиния баланс на съвременните инсталации за каталитичен крекинг, които по принцип са „ енергийно балансирани“. Проследени са и изследванията за влиянието на технологичните параметри на пилотни и промишлени инсталации върху разпределението на добивите и свойствата на продуктите от каталитичен крекинг тип флуид. В резултат на направеният задълбочен литературен обзор са установени непроучените, но важни и необходими от професионална гледна точка информации по отношение на целта на настоящата дисертация, които са отразени в шест основни направления в заключението. Набелязани са и пет конкретни задачи на предстоящите изследвания.

Експерименталната част обхваща 76 стандартни машинописни страници. Най-напред са описани основните методи на изследване. Показано е, че подготовката на изходната за изследователската работа суровина предварително се обработва по т.нар. Киселинно – адсорбционен метод за да се отстрани базичния азот. По този начин се отстраняват евентуално азотсъдържащи смолисти съединения, които в практиката се проявяват като отрови за използваните катализатори. Лабораторните крекинг-експерименти се проведени в реактор с неподвижен слой катализатор, с автоматичен контрол на получените течни и газови продукти чрез газови хроматографи. Тестът за микроактивност в неподвижен слой катализатор на инсталацията е произведен от фирма Vinci Technologies по проект на Френския институт по нефта.

Експериментите са проведени върху седем вакуумни газьола, получени при дестилацията на различни типове нефт, два вакуумени газьоли с висок край на кипене, един вакуумен газьол получен при дестилация на вис-брекинг остатък от инсталация за термичен крекинг на гудрон и един хидроочистен вакуумен газьол, получен като продукт в секция хидроочистване на суровината за каталитичен крекинг. Общо единадесет суровини. Всички суровини са подложени на крекинг върху равновесен крекингов катализатор с дефинирани в дисертацията свойства. Пригодността като суровини на отделните продукти се сравнява по добива им на бензин при крекиране в МАТ инсталацията при различни съотношения катализатор – суровина и постоянно време на контакт между тях от 30 сек. Установи се, че разпределението на продуктите при каталитичния крекинг зависи от произхода и химическата природа на вакуумни газьол, като максималния добив на бензин е в порядъка около 50%. Промяната на края на кипене на вакуумния газьол от Уралски нефт от 540 до 565 С не се отразява отрицателно на добивите и на конверсията. Установена е важна за практиката зависимост, която дава възможност да се прогнозира оптималната конверсия на използваните суровини чрез съдържанието на водород в молекулите им. Самата конверсия в зависимост от добива на продукти в задоволителна степен колерират в линейна функция. Получените уравнения за предсказване добивите на продуктите като функция от оптималната конверсия са проверени върху два нови обекта като вакуумни газьоли А и Б, които се използват като

суровини за каталитичен крекинг в Европейска рафинерия. От показаните резултати се вижда задоволително съответствие между експериментално установените и предсказани добиви и конверсии. Това дава основание дисертантката да твърди, че със задоволителна точност предсказване на добивите от ККФ може да бъде направено на база плътността, рефракцията и температурата, при която дестилират 50% от вакуумния газьол по ASTM Д 2887. Съществен фактор върху качеството на продуктите от каталитичния крекинг не може да бъде съдържанието на водород или груповия въглеводороден състав на изходните суровини. Направените проучвания с различни сурови, както и промяната на техния групов въглеводороден състав чрез хидрирането им се оказва, че не се отразява чувствително върху октановото число на получения крекинг бензин.

Задълбочени проучвания са направени и върху влиянието химическата природа на газьолеви фракции от вторичен произход върху добивите на крекинг продуктите. За целта са използвани четири фракции с високо съдържание на аренови въглеводороди от вторични процеси и една фракция от хидроочистен вакуумен газьол получен вероятно от Уралски нефт. Тези продукти са подложени на каталитичен крекинг в лабораторна МАТ инсталация при дефинирани условия върху дефиниран равновесен крекинг катализатор. Потвърдиха се установените вече предположения за наличието на връзка между конверсията на процеса и съдържанието на водород в изходните суровини. Това заключение непосредствено корелира и със съдържанието на аренови въглеводороди в тях. Получените експериментални данни за стойностите на конверсията се различават чувствително от предсказаната корелация изведена за суровини от първично преработване на нефта. Това предполага, че разпределението на водорода във фракциите от вторични процеси се различава чувствително от това на прякодестилираните газьоли. Смятам, че този факт трябваше по задълбочено да бъде научно обяснено в настоящата дисертация. Направени са и изследвания, които доказват, че количеството на арени влияе отрицателно върху активността на катализатора поради склонността им към коксообразуващи отлагания върху активната му повърхност. Данните потвърждават, че вторичните газьоли при каталитичен крекинг не се подчиняват на закономерностите, установени при крекинг на пряко дестилатни газьоли. Установено е също, че внасянето на тежка пиролизна смола към смеси от хидроочистен вакуумен газьол се отразява негативно върху конверсията. В резултат на проведените експерименти се предлага формула за изчисляване на конверсията като линейна функция. Направеното заключение на стр. 56, че ТПС не възпрепятства конверсията на основната суровина – хидроочистен вакуумен газьол не колерира с данните за този показател отразени в табл. 10.

Проведени са и изследвания за установяване степента на конверсия и добивите на продукти при предварително хидроочистяване на тежък вакуумен газьол от Уралски нефт при различна твърдост на процеса. Експериментите са промишлени и лабораторни върху дефиниран равновесен катализатор. Установени са оптималните параметри на процеса при който се получава 98% конверсия на серните и 45% на азотните съединения при ККФ. По

отношение на ареновите въглеводороди конверсията преминава през максимум при 365-375 С, конверсията на полициклените арени се понижава непрекъснато през целия изследван интервал. В хода на тези проучвания е проверено твърдението на Фишер за връзката между компонентите способни да произвеждат бензини и добивите на крекинг-продуктите при максимален добив на леки дестилати. Установено е, че изменението твърдостта на хидроочистването на суровината не оказва съществено влияние върху съдържанието на бензинови предшественици в нея. От показаните резултати се вижда, че повишаване твърдостта на режима на хидроочистване на суровината за ККФ оказва негативно влияние върху добива на дизелова фракция.

Лабораторните изследвания върху каталитичен крекинг на хидроочистен при мек режим вакуум газбол показват , че има трудно установима разлика в реакционната способност на суровината при ниски съотношения катализатор/суровина. Тази разлика става по-забележима при съотношения над 4.

Изследванията в промишлени условия за каталитичен крекинг при преработване на хидроочистен и нехидроочистен при различна твърдост вакуумен газбол показват, че хидроочистването води до нарастване на конверсията, като селективността към производство на бензин е еднаква. Правилно това се обяснява с влиянието на температурата върху селективността на катализатора при производството на този продукт.

Хидроочистеният при твърд режим вакуум газбол е подложен на треиране при дефинирани условия в пилотна инсталация на Арошифт и се установява понижение на полицикличните аренови въглеводороди с 19,2%. Това изменение се отразява положително върху реакционната способност и добива на ценни продукти при каталитичен крекинг на продуктите от процеса на Арошифт. Предполага се, че това е в резултат на намалената дезактивация на катализатора. Получените при това продукти са с по-високи октанови числа. Механизма на протичащите процеси се проследява чрез задълбочено изследване на въглеводородния състав на крекинг-бензина във функция на изменение на конверсията. Подробно са изследвани и добивите на други продукти на каталитичния крекинг и е доказан произхода на ареновите въглеводороди в крекинг-бензините.

Проведени са изследвания за влиянието на азотните съединения в два вакуумни гозбола подложени на каталитичен крекинг върху състава на получения бензин. Суровината предварително е третирана с концентрирана сярна киселина, чрез която се извличат базичните азотни съединения. Смятам, че избраният метод за очисване е много активен и освен съединенията, които са искали да отстранят, с киселият гудрон се отделят и много други компоненти съдържащи предимно аренови въглеводороди. В разработката не са показани данни за това третиране, няма и материален баланс на процеса. Избраният метод на сярнокисело и контактно очисване в практиката се използва за деасфалтизиране на нефтени продукти. В такъв случай установеното нарастване на конверсията на очистената суровина би следвало да се отбележи, че се дължи не само на отстраняването на базичните азотни съединения, но и цялата гама от смолно-асфалтови

вещества, част от реакционно способните аренови въглеводороди и кислородсъдържащи и ненаситени съединения в изходната суровина. Направените в тази концесия расъждения относно протичането на каталитичният крекинг вероятно не се дължи само на отстраняването на азотсъдържащите съединения. Направените изводи за повишаване селективността на катализатора при проведената подготовка на суровината е един очакван процес, който се отразява и върху по-високия относителен дял на реакциите на циклизация и по-голямата наситеност на алифатните съединения и получаване на съединения с по-висока молекулна маса.

Направените заключения в лабораторни и полупромишлени изследвания, са проверени върху добовите и качествата на крекинг продуктите в промишлени условия с четири катализатора. Резултатите показват, че катализаторите показват различна селективност по бензин, който има и различни качества. Установено е и при всичките катализатора, че се получават продукти с намалено съдържание на алкени при повишаване температурата на изход от лифт-реактора. По отношение на цикличните въглеводороди се установява, че достигат максимум при конверсия 78,3%. Направени са и проучвания за увеличаване на конверсията в промишлени условия чрез увеличаване на температурата на изход от лифт-реактора. Установи се повишаване на октановото число на крекинг-бензина с 0,5 единици при повишение на температурата с 9 °C. Това се обяснява с намаляване относителния дял на реакциите на пренос на водород и увеличаване на реакциите на бета – крекинг.

В заключение считам, че направените в края на изследването изводи показват актуалността и задълбочеността на направените изследвания. Показаните приноси акцептират получените резултати в областта за експресна оценка за пригодността на прякодестилатни суровини за каталитичен крекинг. Изведени са зависимости за предсказване на конверсията на вторични фракции с високо съдържание на арени. За първи път е изследвано влиянието на хидроочистването на вакуумен газьол от Уралски нефт върху процесите на каталитичен крекинг и възможностите за повишаване на конверсията чрез прилагане на Арошифт процес. Направени са и проучвания за повишаване ефективността на катализаторите и условията на процеса върху качеството на продуктите от каталитичния крекинг.

Получените резултати са използване за повишаване рентабилността на нефтената рафинерия. Част от резултатите са публикувани под формата на статии в шест специализирани международни списания и шест постерни съобщения на научни форуми и конференции. По публикувания материал са открити четири цитирания от чуждестранни автори. Считам, че отбелязаните неточности не намаляват стойността на представения дисертационен труд. Всичко това ми дава основание да препоръчам на уважаемото Жури да даде висока оценка на направените научни изследвания и да даде научната степен „доктор” на Ивелина Костова Шишкова.

Рецензент:

/проф. д-р Петко Ст. Петков/