

**ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ
ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ
КАТЕДРА „ОРГАНИЧЕН СИНТЕЗ И ГОРИВА”**

С Т А Н О В И Щ Е

ОТ ПРОФЕСОР ДН СЛАВЧО КИРИЛОВ РАКОВСКИ

ОТНОСНО: дисертационен труд: “Нови технологични решения за производство на бензини със свръхниско съдържание на сяра” за придобиване на образователната и научна степен „доктор” по научна специалност: 02.10.23 „Технология на природните и синтетични горива” на **инж. Георги Стоилов Аргиров** с научни ръководители: доц. дтн инж. Дичо Стратиев и проф. д-р инж. Георги Чолаков

Представената ми за мнение работа е написана на 118 стр. с 18 фигури и 29 таблици и съдържа: въведение – 3 стр, литературен обзор – 33 стр. със 164 литературни източника, експериментална част – 8 стр., резултати и дискусия – 67 стр., изводи – 3 стр., приноси – 2 стр, литература – 12 стр., 5 бр. приложения с 4 фигури и 3 таблици – 20 стр. Списъкът на публикациите, включва статии в пълен текст в специализирани издания и списания с импакт фактор - 6 бр. и части от дисертационния труд са изнесени като доклади и постерни съобщения на научни форуми и конференции: 2 бр. Забелязани са 3 цитата. Кандидатът е първи автор – 3 пъти, втори - 2 пъти, трети – 2 пъти и пети -1. Съгласно наукометричните изисквания дисертационния труд напълно покрива изискванията и ги надминава.

АКТУАЛНОСТ

Намаляване на съдържанието на сяра в автомобилните горива до свръхниски нива от порядъка на 10 ppm играе ключова роля за значително понижаване на нивото на вредните емисии. През 2003 г. Европейският парламент прие Директива 2003/17/ЕС, която регламентира изискванията за качествата на течните горива, търгувани на територията на ЕС. В спецификациите на бензините сярата трябваше да е под 50 ppm, а от 01.01.2009 г. тази граница е намалена до под 10 ppm. В Р България съгласно ПМС № 114 от 28 Април 2011 г. за изменение и допълнение на Наредбата за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, приета с ПМС № 156 от 2003 г., се регламентират следните по-важни показатели за автомобилни бензини: бензен – под 1% об.; арени – под 35 %об.; алкени – под 18 %об.; кислород – под 2,7 % (под 3,7 % след 01.09.2014 г.); индекс на летливост под 1050 (10VP+7E70).

ЦЕЛ

Целта на настоящия дисертационен труд е да предложи технологични възможности за производство на екологично съвместими бензини със свръхниско съдържание на сяра.

ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Въз основа на анализа и направените изводи от прегледа на научната, техническа и патентна литература са формулирани следните конкретни задачи за изследване:

- провеждане на лабораторни и промишлени изследвания върху съвместното хидрообработване на вакуум газбол с леки и тежки фракции на крекинг-бензин с оглед получаването на бензини с ултраниско съдържание на сяра;

- изследване в лабораторни условия на влиянието на съдържанието на сяра в C4 фракции върху каталитичната и изомеризираща активност на промишлени Pd-катализатори, използвани в процеса на селективно хидриране на 1,3-бутадиен. Да се проведе промишлен експеримент в инсталация за „ККФ“ за съвместно преработване на хидрообезсерен вакуум-газъл и C4 фракция от пиролиз в лифт-реактора на ККФ и да се изследва влиянието на този вариант за преработка на C4 фракция върху въглеродородния състав и октановото число получения крекинг-бензин;

- изследване в промишлена инсталация за каталитичен реформинг от хибриден тип за оценяване на предимствата ѝ пред полурегенеративната инсталация, при получаване на реформат за производство на екологично съвместими с изискванията на спецификациите стокови бензини. Да се проведат лабораторни изследвания с цел установяване на зависимости, които могат да се използват за мониторинг на качеството на получавания реформат;

- Да се проведе изследване в лабораторни условия за хидрообработка на бензин от промишлена инсталация за висбрекинг.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

При разработването на дисертацията са анализирани различни видове бензинови и C4 фракции. Обобщени са методите за анализ и прилаганите методики на изследване в лабораторната пилотна инсталация за хидрообработване на средно-дестилатни фракции, и описание на промишлените инсталации за каталитичен крекинг и каталитичен реформинг, използвани при експериментите и изследванията.

Хидрообработката на фракции от крекинг-бензин, C4 фракции и смеси на висбрекинг бензин, прякодестилатен нискооктанов бензин и бензин, отделян при стабилизацията на продукта от инсталациите за хидроочистване на среднодестилатни фракции е проведено в течна фаза в пилотна инсталация OL 105 система NAKI в проточен адиабатичен реактор със стационарен слой от катализатор.

Описани са процедурите по активиране на Pd-съдържащите и Co-Mo катализатори, използвани при експериментите.

Промишленият експеримент за преработване на C4 фракция от пиролиз е проведена в производствената инсталация за каталитичен крекинг на ЛНХБ.

Изследванията в промишлени условия за установяване на влиянието на технологичните параметри върху добива, октановото число и съдържанието на арени на получения реформат са проведени в производствената инсталация за каталитичен реформинг от хибриден тип на ЛНХБ.

Бензини и C4 фракциите са охарактеризирани със следните стандартния метод ASTM D 5134, ASTM D 6623, ASTM D 2699, ASTM D 2700, ASTM D 3120, ASTM D 1319-98 (FIA), ASTM D-86, ASTM D 2892, DIN 51855 и фирмени методики на UOP 212-77 и UOP 163.

РЕЗУЛТАТИ

РАЗДЕЛ 1.

Преработката на хидрообработен вакуум-газъл, дестилиран от нефт тип „Урал“.

Пробата от крекинг-бензин е разделена на фракции НК - 100°C, 100 - 120°C, 120 - 140°C, и 140°C–КК. След изчерпателен анализ е установено разпределението на сярата и алкените в тези фракции. Сярата в крекинг бензина е концентрирана във фракцията, кипяща над 140°C, а алкените в тази фракция са малко ~2%. **Това подсказва, че ако фракциите НК - 140°C и 140°C – КК се хидрират разделно ще се постигне намаляване на сярата при запазване на октановото число.**

Друга проба от крекинг-бензин е разделена с граници на фракциониране – 40 - 100°C и 100°C - КК; 40 - 140°C и 140°C – КК. Тежкия крекинг-бензин с граници на кипене 140°C – КК притежава по-високо ОЧ от фракция 100°C - КК, въпреки значителното по-малко

съдържание на алкени, изо- и циклоалкани. Авторът отдава този факт на по-голямото съдържание на арени в нея. Хидрообработката на двете тежки фракции е проведено с катализатор TK-576 BRIM на фирма „Haldor Topsoe”. Съдържанието на сяра и в двата бензина пада под 1 ppm, арените намаляват с около 2 %, увеличава се съдържанието на алкани и циклоалкани и ОЧ се намалява за 140°C -КК с 4 пункта (ИОЧ и МОЧ), а при фракция 100°C - КК с 5.9 ИОЧ и 3.2 МОЧ.

Установено е, че крекинг-бензин със свръхниско съдържание на сяра с минимална загуба на октановото число, се получава при фракциониране на крекинг-бензин с граница на делене от 140°C и хидрообработка на фракцията 140°C – КК при конвенционалните условия на работа на инсталациите за ХО на среднодестилатни фракции, като съдържанието на сяра в изходния крекинг-бензин не трябва да надхвърля 20 ppm.

РАЗДЕЛ 2.

Хидрообработка на суровината за ККФ - вакуумен газьол.

Възможностите на предварителното хидроочистване на суровината за каталитичен крекинг са изследвани в промишлената инсталация за хидроочистване на тежък вакуумен газьол в производство ККФ на ЛНХБ. При обработка на изходна суровина със съдържание на сяра до 200 ppm в продукта - крекинг бензин нейното съдържание е около 10 ppm.

Времето за използване на Co-Mo-катализатор TK-558 на фирма „Haldor Topsoe” за хидроочистване, през което се произвежда суровина със 150 ppm остатъчна сяра е 4 месеца, а за с 200 ppm е 7 месеца. Само от такава суровина може да се получава бензин с качествата, които изискват европейските директиви. Анализът, който прави докторанта е, че икономически изгодно е само, ако обаче регенерацията на катализатора се извършва на 18 месеца, но това може да се осъществи в случай, че обемът на катализаторът е 92%. Това означава, нова инсталация и сериозни нови инвестиции. Така, че този подход към днешна дата е неприемлив.

Единствен вариант за получаване на стандартни бензини е комбинирането на двата подхода - предварителното хидробезсерване на суровината на ККФ и хидрообработване на тежкия бензин (фракция 140°C – КК), както е показано по-горе.

РАЗДЕЛ 3.

Преработката на C4 фракции за получаване на алкилат и крекинг-бензин с изискванията на спецификациите за стокови бензини

От извършените предварителни изследвания е установено, че високото съдържание на 2-бутен и намаленото съдържание на 1,3 бутadiен в C4 - фракцията повишава добивът и октановото число на получавания алкилат. Докторантът прави скрининг на осем промишлени катализатора за хидриране, съдържащи Pd като особено внимание отделя на устойчивостта им към действието на катализаторната отрова - сярата и селективно хидриране на бутadiена до бутени. Изследваните катализаторите, означени със символите от “А” до “Н” със съдържание на Pd от 0.2 до 0.7%. са от фирмите „Engelhard”, „Procatalyse”, „BASF”, „SÜD-CHEMIE”, „Kataleuna”. Активацията на всички катализатори е извършвана съгласно процедурата на фирмата „BASF” - доставчик на катализатора PGC („Н”). Това е станало възможно поради факта, че анализът на техните характеристики и предварителни опити са дали тези основания на автора.

Катализаторите са изследвани за всички видове, C4 фракции, получавани в ЛНХБ като тези от инсталацията за производство на бутadiен; от инсталация „Каталитичен крекинг”; Рафинат II, получаван на изход от инсталацията за синтез на МТБЕ.

В суровините, в които отсъства сяра, конверсията на бутadiен върху всички катализатори варира между 90 до 100 %. По активност образците могат да се подредят в следния низходящ ред: E= C= D= A= F> G= H> B.

C4 - фракциите според съдържанието на меркаптанова сяра са разделени на 4 категории: до 50 ppm; 50-150 ppm; 150-250 ppm; над 250 ppm.

При хидриране на всички видове суровини, катализаторът „Е” изпитван в пилотната инсталация, в сравнение с работещия в промишлената инсталация катализатор „F”, осигурява по-високи конверсии. Превръщането на бутадиен над 90% върху катализатор „Е” може да се постигне само, ако съдържанието на сяра в C₄ фракциите е по-малко от 125 ppm. При нива от 800 ppm сяра се наблюдавана тотална дезактивация. При подаване, върху същите образци на суровина с по-ниско съдържание на сяра, активността се възстановява.

Хидроизомеризацията на 1-бутен в 2-бутен при селективното хидриране на бутадиена повишава октановото число на получения от C₄ - фракцията алкилат.

При сравнение на катализатори С и Е са доказани каталитичните преимущества на катализатор „Е”, което е дало основание на ЛНХБ да замени използвания до сега катализатор с катализатор „Е”. В резултат в инсталацията за селективно хидриране на 1,3 бутадиен в суровина за инсталацията за сярно-кисело алкилиране са се намалили флуктоациите в добива и ОЧ на произвеждания алкилат.

РАЗДЕЛ 4.

Извършено е съвместното преработване на хидротретиран вакуум газбол и C₄ - фракция от инсталация „Етилен” в лифт-реактора на ККФ с цел установяване на влиянието на съдържащите се в C₄ фракцията 1,3 бутадиен и алкени върху възможността за производство на екологично съвместими стокови бензини и на добива и въгледородния състав на ББФ – суровина за производство на МТБЕ и алкилат.

Съгласно изследванията и анализа на докторанта по реализиране на този проект фракцията C₄ се подава в средата на лифт-реактора на ККФ в количество 2.7 % от суровината – хидротретиран тежък вакуум газбол. От получените данни се вижда, че това води до трансформиране на изходните C₄ въгледороди от производство „Етилен” по следния начин: 51.4% до ББФ, 38.5% до ТКГ+шлам и 10 % до кокс.

Анализът на тези данни показва, че преработката на пиролизната фракция в лифт-реактора води до чувствително нарастване на съдържанието на бутаните, бутените и 1,3 бутадиена в ББФ. Част от бутадиена и ацетиленовите въгледороди се конвертират в н-бутан и 2-бутен (13%).

Преработката на C₄ фракцията от етиленовата инсталация води до понижаване на съдържанието на арени в ТКГ и намалява относителната му плътност.

Преработката на C₄ фракцията в реактора на ККФ инсталацията не влошава качеството на крекинг-бензина като компонент за производство на екологично съвместими с изискванията на спецификациите стокови бензини по отношение на съдържание на алкени и октаново число.

Въпреки намерените предимства, ЛНХБ не е внедрило на постоянна база преработката на C₄ фракцията в реактора на ККФ, като причината за това е повишаването цената на 1,3 бутадиена, което на този етап прави продажбата не-изгодна от преработката.

РАЗДЕЛ 5.

В промишлени условия са изследвани и са оценени предимствата на хибридна платформа инсталация на ЛНХБ пред полурегенеративните инсталации за каталитичен реформинг при производство на екологично съвместими бензини.

Тази инсталацията преработва основно прякодестилатен ниско октанов бензин (фракция 105 – 180°C), получен от нефт тип „Урал” и в определени периоди - НОБ от лек сибирски нефт. Изходният бензин се обезсерва в хидроочистваща секция и хидрообработената суровина се въвежда в секцията за платформинг. От наблюденията и анализа на получените данни следва, че намаляването на селективността, респективно добива на реформат, при постоянно октаново число е пряко свързано с повишеното съдържание на сяра в суровината за платформинга. Хибридният платформинг е в състояние

да произвежда реформат с ИОЧ над 99 пункта, а продължителността на първия междурегионален цикъл да е 24 месеца.

Този резултат е станал възможен благодарение на факта, че първите два реактора (R-2 и R-3) на инсталацията с неподвижен слой на катализатора, са били заредени с балансирания Pt-Re катализатор „RG 582”. Катализаторът „RG 582” е промотиран със Sn и е изключително толерантен към краткотрайни смущения в качеството на суровината, такива като отклонения в специфицираните нива за сяра и свободна вода, а реакторите R-4 и R-5 са били заредени, съответно с небалансираните катализатори „R-56” и „R-134”.

Всички изследвани показатели на хибридна платформингова инсталация на ЛНХБ са по-добри от тези на полурегионалните инсталации, което дава основание на докторанта да заключи, че предимствата са в полза на хибридна инсталация

РАЗДЕЛ 6.

Анализът на активността и селективността на каталитичната система в инсталация „Каталитичен реформинг” на базата на разпределението на добивите на продукти от инсталацията и въглеводородния състав на реформата, показва колко е важно този анализ да се прави по време на работата ѝ. Проведено е реално и моделно хроматографско изследване за намиране на аналитични и графични корелации, между хроматографските данни и ежедневни рутинни лабораторни анализи на реформата. Те осигуряват възможност да се предсказват количествата на компонентите в реформата като арени, n-алкани и изо-алкани без да се извършват сложните хроматографски анализи всеки ден.

Резултатите от изведените корелационни уравнения показват много добро съвпадение между аналитично определените и изчислени количества на арени в реформата.

ПРИНОСИ

- намерени са условията за избор на най-подходящ промишлен процес за обезсерване на крекинг-бензин в зависимост от схемата и типа на преработваната суровина;
- повишен е добивът и ОЧ на алкилат чрез използване на Pd-катализатор за селективно хидриране на 1,3-бутадиен в суровината за сярно-кисело алкилиране, устойчив към действието на сяра;
- резултатите за влиянието на съвместното преработване на C4 фракция, показват как може да се запази рентабилността на даден нефтопреработвателен завод, при промяна на пазара на 1,3-бутадиен;
- установено е влиянието на технологичните параметри на платформингова инсталация от хибриден тип, преработваща НОБ от нефт тип „Урал”, върху селективността на превръщането на C7+ алканите в арени, ОЧ, съдържанието на арени в реформата и дължината на междурегионалния цикъл;
- изведена е зависимост за предсказване на съдържанието на арени в реформат, получен при каталитичен реформинг от хибриден тип, при преработка на НОБ, получен от нефт „Урал”;
- параметрите за облагородяване на БВБ, получен от гудрон, дестилиран от нефт тип „Урал” са установени в лабораторни условия и са предсказани за промишлени;
- изследванията позволяват да се увеличи суровинната база за пиролиз, каталитичен реформинг и производство на компоненти за производство на екологично съвместими бензини със свръхниско съдържание на сяра.

Смятам, че получените резултати са осъществени изключително с личния принос на докторанта. Извършена е голяма по обем работа и изследванията, изводите и заключенията имат съществен принос за нефтохимичната практика въобще и в частност за ЛНХБ.

ПРЕПОРЪКИ И ЗАБЕЛЕЖКИ:

Като изключа някои правописни грешки, граматични пропуски и непълно описание

на легендите към някои фигури към представения материал нямам забележки.

Препоръчвам работата да се използва като помагало за студентите от нефтохимическите направления на ХТМУ – София и Университетът „Д-р. Ас. Златаров“ Бургас.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ:

Смятам, че настоящият дисертационен труд напълно изпълнява изисквания на Закона за развитие на академичния състав и Правилника за неговото приложение и докторант инж. Георги Стоилов Аргиров заслужава да му бъде присъдена ОНС „доктор“ по научна специалност „Технология на природните и синтетични горива“ и призовавам уважаемите членове на НЖ да присъдят исканата степен на кандидата.

София, 22.07.2012

ПОДПИС:

/Проф. дн С. Раковски/

