

РЕЗЮМЕТА НА ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ

**за участие в конкурс за академична длъжност „Доцент“ на гл. ас. д-р инж.
Весислава Тотева**

Публикационната дейност на д-р Весислава Тотева включва **38** научни труда. От тях **28** са публикувани в издания, които са реферирани и индексирани в световноизвестни бази данни Scopus, Web of Sciences (**25** в списания с импакт фактор и **3** бр. доклади от участия в конференции); **10** бр. в нереферирани списания с научно рецензиране, от които **9** бр. в печатни издания от доклади а конференции; 1 учебно помагало.

Забелязани са 60 цитата на посочените по-горе научни трудове от списания, индексирани в световните бази данни Scopus и Web of Science, с h-индекс 5 (Scopus).

Основните резултати, публикувани в научните трудове, с които кандидатът участва в конкурса за „доцент“, както и съответните научни приноси, са представени по-долу в няколко групи, според тематиката на изследваните проблеми. Цитирането на собствените трудове в квадратни скоби е в съответствие със списъка на научните трудове на кандидата във формат [№].

Научните и приложни приноси на представените трудове са обобщени в следните направления:

- I. Производство на горива с ниско и ултраниско съдържание на сяра чрез използване на алтернативни на хидродесулфурирането методи.**
- II. Получаване и приложение на биосорбенти (активни въглени) на базата на отпадъчна биомаса.**
- III. Получаване и приложение на модифицирани нанокompозитни материали при очистване на води.**
- IV. Изследвания в лабораторни и промишлени условия на влиянието на технологичните фактори върху добива и качеството на продуктите от процесите хидрикрекинг, термичен и висбрекинг.**
 - 1. Влияние на технологичните фактори върху параметрите на процеса хидрокрекинг при преработване на тежки нефтени фракции.**
 - 2. Влияние на технологичните фактори върху параметрите на процесите каталитичен и термичен крекинг.**
 - 3. Влияние на технологични праметри върху добива и качеството на битуми.**
 - 4. Екологични проблеми при нефтопрерботването.**
- V. Други изследвания.**

I. Производство на горива с ниско и ултраниско съдържание на сяра чрез използване на алтернативни на хидродесулфурирането методи.

Конвенционалният метод, който се използва в нефтопреработването за отстраняване на серните съединения от нефтените фракции е процесът

хидродесулфуриране (ХДС). Като негова алтернатива могат да се разглеждат методите за обезсерване без използването на водород.

Част от тези проблеми са в основата на дисертационния труд на кандидата на тема: „Възможности за десулфуриране и деароматизация на дизелови фракции с различен химичен състав чрез алтернативни методи“. Изследванията в тази област бяха продължени чрез съчетаването на окислително десулфуриране на дизелови фракции (окисление на тиофенови производни с водороден пероксид до сулфони и сулфоксиди) с процесите екстракция и адсорбция, вкл. и с разработването на биосорбенти за извличане на серни съединения от окислени моделни смеси. За определяне на сярата в пробите е използван стандартен рентгено–флуоресцентен метод (БДС EN ISO 20846), а за химичен анализ на оксидатите и идентификация на състава им е прилаган комплекс от инструментални методи, в т.ч. FTIR, ЯМР, УВ, ГХ-МС, газова хроматография съчетана със сяро-хемилуминесцентен детектор (GC-SCD) и др.

Окислително десулфуриране [1, 4, 33].

Изследвано е окислението на моделна смес на лек каталитичен газьол (ЛКГ), съдържаща бензотиофен (БТ), диметилдобензотиофен (ДБТ), 4,6-диметилдобензотиофен (4,6-ДМДБТ) и α -Methylnaphthalene (α -MN), п-додекан, метилциклохексан и толуен. Чрез FTIR и газова хроматография, съчетана с масспектроскопия беше установено, че след окислително-екстракционно почистване на сместа се постига отстраняване на 90 % от 4,6-ДМДБТ [1].

Изследвано е влиянието на факторите температура, време на контакт и моларно съотношение на водороден пероксид към мравчена киселина върху степента на десулфурирането на промишлена проба от тежка дизелова фракция, съдържаща 0,99 % сяра. За целта е разработен математичен модел, установени са оптималните параметри на процеса и е показана възможност за отстраняване на 87 % от сярата и деароматизация. Чрез FTIR, ЯМР спектроскопия и газова хроматография съчетана със сяро-хемилуминесцентен детектор (SCD) бяха идентифицирани основните органични серни съединения в дизеловите фракции: бензотиофен, дибензотиофени (ДБТ) и техните производни. Резултатите показаха, че са отстранени около 90 % от С2-ДБТ, което потвърждава, че прилаганият метод е приложим за отстраняване на най-трудните при хидроочистиране алкилни производни на ДБТ [4, 33].

Адсорбционно десулфуриране на нефтени горива и моделни смеси с биосорбенти, получени на базата на отпадъчна биомаса [3, 34].

Беше изследвана адсорбционната способност на пиролизирани оризови люспи за отстраняване на тиофен от моделно гориво при статични и при динамични условия [3]. Установено е, че пиролизирани оризови люспи са перспективен адсорбент за обезсерване на моделното гориво като бяха отстранени 92 % от сярата в горивото. Адсорбционният капацитет на пиролизирани оризови люспи корелира с техните текстурни и химични характеристики, които силно зависят от температурата на пиролизата. Показано е, че адсорбцията на тиофен се влияе от факторите: начална концентрация на сяра, фракционен състав на адсорбента, температура и обемно съотношение адсорбент/гориво и е установено, че адсорбционният капацитет на пиролизирани оризови люспи е по-висок при статични, отколкото при динамични условия.

Адсорбционно десулфуриране на моделно гориво беше проведено с биосорбент, получен на базата на кайсиеви костилки, модифициран с цинк и мед [34]. Модифицирането на адсорбента е извършено чрез импрегниране с разтвори на меден карбонат и цинков оксид. Адсорбцията на дибензотиофен (ДБТ) от моделното гориво се извършва при статични условия и под въздействието на ултразвук за интензифициране на процеса. Промяната в съдържанието на сяра в моделното гориво след адсорбцията беше проследено с помощта на UV спектроскопия като се следи интензитета на характерния за серното съединение пик. Изследвано е и влиянието на гранулометричния състав на модифицирания адсорбент. Резултатите показаха, че методът е перспективен и приложим за отстраняване на дибензотиофен от моделното гориво.

Десулфуриране на течен продукт от пиролиза на употребявани автомобилни гуми [16, 32].

През последните години преработката на употребявани автомобилни гуми чрез пиролиза предизвика значителен научен интерес поради енергетичното и екологичното значение на проблема. При този процес се отделя около 40 % течен продукт (пиролизно масло), със съдържание на сяра около 1%, което налага неговото почистване. В тази връзка беше направен систематичен литературен обзор по публикуваните данни за възможните варианти за десулфуриране на пиролизното масло и негови фракции. Обобщаването на научните резултати показва възможност на алтернативните методи, в т.ч. и на окислителното десулфуриране за рафиниране на течни пиролизни продукти, които по ефективността си са конкурентни на конвенционалното хидродесулфуриране [16].

Бяха проведени изследвания на химичния състав на фракции от пиролизно масло и се установи, че някои от тях имат свойства, близки до тези на нефтените горива от типа „промишлени газьоли“ и отговарят на изискванията за съдържание на сяра до 1 %. Фракциите могат да се използват като конвенционално гориво след вторична преработка (десулфуриране или след смесване с нефтени фракции) [32].

II. Получаване и приложение на биосорбенти (активни въглени) на базата на отпадъчна биомаса.

Получаване на адсорбенти от оризови люспи и приложението им в почистване на нефтени разливи и противопожарно покритие [2, 9, 31].

Пиролизираните оризови люспи освен като адсорбент за десулфуриране, биха могли да се използват и за почистване на нефтени разливи. Беше получен въглерод/SiO₂-съдържащ композитен материал чрез пиролиза на оризови люспи при 350 °C. Изследванията показаха, че пиролизираните оризови люспи придобиват структурни и повърхностни характеристики, което ги правят подходящ адсорбент за почистване на водите от нефт. С цел подобряване на адсорбционните им характеристики, те бяха модифицирани с: 5% разтвор на H₂SO₄, 1M 12-хидроксистеаринова и стеаринова киселини, както и с различни количества елуати, извлечени с ацетон от твърдия пиролизен остатък. Беше направена сравнителна оценка на ефекта на модификаторите и елуатите върху ефективността на адсорбцията с пиролизираните оризови люспи спрямо

нефт и вода. С получените резултати се установи, че изчислените коефициенти на ефективност на адсорбентите, могат да се използват като количествена мярка за ефикасността на адсорбентите за почистване на разливи от нефт и нефтопродукти от водни повърхности, което има важно практическо приложение [2].

Беше изследвана кинетиката и механизма на сорбция на нефт и нефтопродукти от водна повърхност с пиролизирани оризови люспи [9]. За определяне на кинетиката и скоростоопределящия етап на процеса бяха използвани кинетични модели от псевдо-първи и втори порядък; уравнение на Елович, както и дифузионен модел. Беше оценена приложимостта на уравненията и се установи, че кинетиката на сорбция на изследваните нефт и нефтопродукти може да бъде описана адекватно с кинетично уравнение от втори ред, независимо от гранулометричния състав на пиролизираните оризови люспи и насипната им плътност.

Пиролизираните оризови люспи запазват скелета на полизахаридните вериги, в които остава диспергиран аморфен SiO_2 в резултат на карбонизацията на лигнино-целулозните им компоненти. Беше установено, че те могат успешно да се приложат като противопригарни покрития на леярските форми при производството на малки и средни отливки от стомани и чугуни, наред с традиционно използваните за целта графит, циркон, маршалит и др. [31].

Получаване на адсорбенти от водорасли [5, 14].

Разработена беше процедура за оползотворяване на отпадъците от водорасли, използвани за производството на биодизел, чрез тяхното пиролизиране при 550 °C. Твърдият продукт от пиролизата беше охарактеризиран чрез елементен анализ, диференциален термичен и термогравиметричен анализи (DTA/TG). Определен е състава на газообразните и течни продукти (груповия химичен състав и кислородсъдържащи съединения). Карбонизираният продукт беше подложен на физично активиране с водна пара, при различни температури. Чрез ниско-температурна физическа сорбция на азот бе изследвана порестата текстура на получените образци. Резултатите показаха умерено развита в процеса на получаване на образците специфична повърхност и пористост (микро- и мезо-). По метода на Бьом беше установено наличието на повърхностни кислородни групи. Получените резултати относно адсорбционно-текстурните параметри на образците, както и характеристиките на химичната природа на повърхността им, дават основание получените въглеродни образци да се разглеждат като перспективни сорбенти за почистване на органични замърсители и метални йони от отпадъчни води.

Получаване, характеризиране и приложение на активни въглени от лигноцелуозна биомаса [19, 20, 28].

На базата на хидролизен лигнин бяха получени активни въглени, чрез химично активиране с калиев хидроксид и фосфорна киселина [28]. Текстурните параметри на получените адсорбенти бяха изследвани чрез нискотемпературна адсорбция на азот; термичната им стабилност - чрез DTA/TG, повърхностните функционални групи - чрез FTIR спектроскопия. Бяха изследвани адсорбционните свойства на получените активни въглени спрямо перренатни йони от воден разтвор, при три различни стойности на рН.

Установено е, че адсорбентът, получен след активиране на хидролизен лигнин с КОН, има значително по-добър адсорбционен капацитет от този, получен след активиране с H_3PO_4 . Беше установена максимална адсорбционна способност спрямо перренатни аниони от 95.7 %, при експерименталните условия концентрация на рений в разтвора 5 mg l^{-1} и рН 2), което прави получените от хидролизен лигнин активни въглени ефективни адсорбенти за извличане на перренатни йони от кисели отпадни води.

Беше изследвана възможността за получаване на активен въглен от лигноцелулозна отпадъчна биомаса (стърготини от бук, дъб, банан и бор) чрез активация с КОН [19, 20]. Получените евтини и достъпни адсорбенти бяха характеризирани с помощта на сканираща електронна микроскопия (SEM), елементен анализ, инфрачервена спектроскопия (FTIR) и бяха определени адсорбционно-текстурните им параметри по метода на ниско-температурна адсорбция на азот. Бяха получени АВ с висока специфична повърхност (от 1200 до 1600 m^2g^{-1}) като най-висока $A_{\text{ВЕТ}}$ (1663 m^2g^{-1}) беше установен при АВ, получен от букова отпадъчна биомаса. Големият обем на микропорите (около 70% от общия обем на порите) и голямата специфична повърхност предполага тяхната пригодност за използването им при адсорбция на газова фаза или в нов аспект като съхранение на газове, което очертава насоките за продължаване на тези изследвания в тази посока.

Оползотворяване на отпадъчни продукти от кафе [11, 30].

Получени са активни въглени (АВ) на базата на биомаса (утайка от кафе) и са охарактеризирани по отношение на техните свойства. Разработената лабораторна технология [30] включва (1) екстракция на кафеената биомаса за отстраняване на остатъците от кафеено масло; (2) карбонизация на биомасата - индивидуално или в смес с 10, 20 и 30 мас.% български лигнитни въглища и (3) химическо активиране с калиев хидроксид. Беше установено, че АВ са с много висока специфична повърхност (от 1600 до 2200 m^2g^{-1}), с голям обем на микропорите (0.600 - 0.800 cm^3g^{-1}) и с хомогенно разпределяне на мезопорите (макс. $\sim 2\text{ nm}$).

Беше разработен метод за оползотворяване на страничните продукти на кафето (утайка и кафеени люспи) за получаване на възобновяеми горивни добавки (биодизел) и адсорбенти. Екстракцията на тези отпадъчни продукти е първата стъпка към тяхното оползотворяване. Чрез различни разтворители бяха извлечени масла от отработена кафена утайка и люспи, суровини за получаване на биодизел, а остатъка от екстракцията е подходящ перкурсор за АВ [11].

III. Получаване и приложение на модифицирани нанокompозитни материали при почистване на води [18, 26].

Рискът от разливи на нефт и нефтени продукти съществува на всеки етап от техния жизнен цикъл, свързан с тяхното производство, транспортиране, съхранение и употреба. Това замърсяване води до сериозни екологични, икономически и социални проблеми. Прилагането на сорбенти се счита за най-ефективният метод, характеризиращ се с проста и лесна употреба, директно върху засегнатата област.

Изследванията по почистване на нефт и нефтопродукти от водни повърхности с пиролизирани оризови люспи бяха продължени с експерименти по получаване на

композитни материали от биоразградими и екологично чисти продукти с получени *in situ* частици цинков оксид, които да са подходящи за сорбция на нефтени разливи. Получени са нови композитни материали чрез модифициране на памучна тъкан със слой от омержен глутаралдехиден хитозан, съдържащ частици цинков оксид. Изследван е сорбционния капацитет по отношение на багрило, суров нефт и нефтопродукти (дизелово гориво и моторно масло) [18, 26]. Бяха изследвани също така възможностите за регенериране на композитния материал и повторната употреба.

През последните години интерес представлява получаването на суперхидрофобни и олеофилни материали от природни продукти. Изследването е базирано на това, че модифицирането на памучен плат с омержен полимер може да създаде подходящи активни центрове за адсорбция на замърсители. При наличието на подходящ слой със съответна структура на порите е възможно нефта да проникне в тях и да се абсорбира. Чрез създаване на грапава повърхност, омекрящите свойства на материала също биха могли да бъдат подобрени.

По-добрата алтернатива за модификация от екологична гледна точка е използването на биополимери от възобновяеми източници. В изследването е избран хитозан, който е вторият най-често използван биополимер. Той може лесно да се омержи с глутаралдехид и това допълнително стабилизира структурата на получения филм и контролира степента на неговото набъбване. По-нататъшно подобряване на материалите се постига чрез комбинация на естествени полимери (в случая хитозан), с метали или метални оксиди. В работата е използван ZnO, поради добрата си фотокаталитична активност, стабилност, антибактериални свойства и нетоксичност. След добавянето на NaOH се образува нестабилно съединение - цинков хидроксид, който след термичната обработка се превръща в ZnO-наночастици, чието агрегиране се предотвратява от хитозана.

От изследваните композитни материали, този, съдържащ хитозан и цинк (ChZn) показва най-добрият сорбционен капацитет спрямо нефта и най-лош за разтвореното багрило Drimarene K-7B. Този материал действа като адсорбент и неговият сорбционен капацитет е по-добър спрямо по-вискозното моторно масло, което съдържа въглеводороди с дълга верига и пакет от присадки. Хитозановият композитен материал (Ch) адсорбира разтвореното багрило по-бързо от другите материали, тъй като променя повърхността на памучната тъкан и намалява отблъскването от тъканта на багрилните молекули. Това подобри неговите адсорбиращи свойства. По отношение на възможността за регенерация и повторна употреба, се установи, че материалът ChZn се регенерира успешно с хексан и се използва неколkokратно, до пълното отстраняване на разлива от масло [18].

IV. Изследвания в лабораторни и промишлени условия на влиянието на технологичните фактори върху добива и качеството на продуктите от процесите хидрикрекинг, термичен и висбрекинг.

1. Влияние на технологичните фактори върху параметрите на процеса хидрокрекинг при преработване на тежки нефтени фракции [6, 7, 21, 23, 30].

- **Влияние на катализатора в трифазния кипящ слой на реактора на инсталацията за хидрокрекинг H-Oil на ЛНХБ върху производителността ѝ [7, 23]**

Изследвано е значението на състоянието на катализатора в трифазния кипящ слой на реактора на инсталацията за хидрокрекинг (ХК) H-Oil на ЛНХБ върху производителността ѝ [7]. Беше установено, че не само качеството на суровината, но и това на каталитичната система са факторите, които имат най-голямо влияние върху производителността на реактора за ХК.

По време на преработката на вакуумен остатък в H-Oil-реактора, се наблюдава конверсия между 56,6 и 73,0%. Резултатите показаха, че увеличеното седиментообразуване и съответно намалена конверсия се дължат на по-високото съдържание на ванадий в катализатора във втория реактор и това на арсен в цялата каталитична система.

Повишаването на реакционната температура при постоянна обемна скорост (LHSV) увеличава ароматността на неконвертирания вакуум остатъчен нефтопродукт, най-вероятно поради деалкилиране на ароматните ядра. В някои случаи повишаването на температурата оказва ефект и върху увеличаването на конверсията на асфалтени (с 16 %), но не при всички вакуумни остатъци, които са с различен произход и състав.

Освен състоянието на катализатора, важна роля играе и размера на частиците на катализатора [23]. В инсталацията за хидрокрекинг на ЛНБ с трифазен кипящ слой H-Oil, се използва катализатор HCAT, разработен от Hydrocarbon Technology & Innovations (HTI) САЩ, който е молекулярно диспергиран до наноразмери, с цел повишаване на производителността на H-Oil ХК. Положителните резултати от експериментите за хидрокрекинг на пилотната инсталация на HTI са потвърдени в инсталацията на LNB H-Oil ХК, показвайки увеличение на конверсията с около 8 %. Последното води до повишена плътност, вискозитет и температура на омекване на неконвертирания ХК вакуумен остатък, което изисква допълнително оптимизиране на преработването на този продукт, особено що се отнася до производството на битум. Установи се, че повишената конверсия на вакуумните остатъци от H-Oil процеса в резултат на използването на HCAT не повлиява благоприятно на работата на блока за каталитичен крекинг при преработването смес от вакуумен остатък от вакуум дестилация (VGO) и такъв от H-Oil ХК.

- **Влияние на състава на суровината за хидрокрекинг в инсталацията H-Oil на ЛНХБ върху конверсията на вакуумния остатък [21].**

Вакуумният остатък от H-Oil ХК е най-големият двигател за рентабилността на рафинерията ЛНБ и оценка на работата ѝ. Процесът на подбор на суровини за ХК е изключително важен и сложен, защото включва комплекс от фактори, които трябва да бъдат съобразени. Това са: въздействието на преработката на съответните тежки нефтени фракции върху здравето на работещите в рафинерията, безопасността, запазване на оборудването и цялостната оценка на въздействието върху околната среда, качеството на произведените горива и техните добиви.

Анализирани са данни от преработването на 26 вакуумни остатъка (VR), получени от 16 вида нефт и 1 вносен атмосферен остатък, с произход от Русия,

Азербайджан, Гърция, Италия, Кувейт, Ирак, Иран, Саудитска Арабия, Тунис и САЩ. Тези вакуумни остатъци са суровини за инсталацията H-Oil хидрокрекинг с трифазен кипящ слой, (EBVRHC) на рафинерия ЛНБ. Изследвано е влиянието на химичния им състав върху конверсията, която варира между 55 и 82 % в зависимост от суровината.

На базата на данните от SARA анализа (S-наситени, A-ароматни, R-смоли, А-асфалтени) на фракциите от H-Oil ХК, е установено, че при всички вакуумни остатъци (VR), смолите имат най-висока конверсия, следвана от нафтно-ароматните съединения, докато наситените показват най-ниска конверсия.

Беше установено, че в зависимост от вида на нефта, поведението на асфалтените във вакуумните остатъци, които създават най-много проблеми при преработването, е различно. Това вероятно произтича от различната склонност на асфалтените да участват в радикални реакции на рекомбинация, водещи до образуването на допълнително количество поликондензирани асфалтени.

Преработката на смеси от Близкия изток с основния за рафинерията суров петрол – Урал, изглежда забавят рекомбинацията на асфалтените в него, което води до потискане на процеса на утаяването им. Вакуумни остатъци с по-високо съдържание на сяра и по-нисък индекс на колоидна нестабилност (СИ), позволяват при H-Oil EBVRHC да се постигне по-висока конверсия, поради тяхната по-ниска склонност към образуване на седименти. По-ниско е и съдържанието на утайки в атмосферния остатък от H-Oil (АТВ), което позволява икономически по-благоприятна работа на агрегата и води до по-висока конверсия на вакуум остатъка.

- **Изследване на ефективността на присадки за намаляване на седиментообразуване при преработване на тежки нефтени фракции [6].**

Образуването на утайки от асфалтени съпътства целия процес на нефтопреработване - от нефтените кладенци до рафинериите. Все повече се преработват тежки нефтени остатъци с цел повишаване на рентабилността на производството на рафинериите, но рисковете са големи, тъй като това е предпоставка за образуването на отлагания в оборудването: тръби, топлообменници, ректификационни колони, реактори. Тежките нефтени остатъци съдържат много по-голямо количество асфалтени, а те са основната причина за тези отлагания.

Проблемите, свързани с образуването на отлагания на асфалтени и восъци, генерират значителни производствени загуби, особено в инсталациите за хидрокрекинг. Много изследвания са посветени на изясняване на механизмите на агрегирането и утаяването на асфалтени и на восъци, с цел да се намерят начини за смекчаване и предотвратяване на отлагането им в нефтената индустрия. Установено е, че един от ефективните начини за това е да се използват присадки и добавки.

Бяха изследвани остатъчни масла от H-Oil и единадесет търговски присадки, инхибитори на агломерирането на асфалтени [6]. Резултатите показаха, че тенденцията за образуване на утайки от асфалтените в остатъчните масла от H-Oil е различна при различните суровинни смеси, преработени в инсталацията на ЛНБ H-Oil. Най-добри резултати показва присадката на базата на полиизобутилен сукцинимид, за която се установи, че може да намали съдържанието на утайки в остатъчните масла от H-Oil,

произведени от всички изследвани в тази работа суровинни смеси. Най-добри резултати се наблюдават при остатъчното масло, получено от суровината, смес от 70 % Ural / 30 % El Bourgi, която е с най-висока тенденция към образуване на утайки. Тази присадка също има добра ефективност при остатъчното масло от H-Oil, получено от 100 % Ural, с по-ниска склонност към образуване на утайки, но разрежено с газьол от каталитичния крекинг, с високо съдържание на арени.

2. Влияние на технологичните фактори върху параметрите на процесите каталитичен и термичен крекинг [8, 12, 13, 17, 22].

- **Изследване на влиянието на вида на суровините върху параметрите на процесите каталитичен и термичен крекинг [8, 12, 13].**

Оценена е рентабилността на различни суровинни смеси за процеса каталитичен крекинг (КК) [8]. Проведени са експерименти със смеси от типичната за процеса КК в ЛНБ суровина хидроочистен вакуумен газьол (ХВГ) и атмосферен газьол, или шлам (остатъчния продукт от фракционирането на продуктите на КК, съдържащ предимно полиароматни съединения и частици от катализатора, вкл. кокс), или слоп вокс (затъмнено масло). Резултатите показват, че добавянето на шлам от КК, получен при по-висока конверсия към ХВГ, води до намалена селективност по отношение на пропан-бутана, бензиновата и дизеловата фракции, за сметка на повишена селективност на кокс и сух газ. Освен това скоростта на реакциите с водороден трансфер е по-ниска и съответно се получават повече алкени. Добавянето само на 2 % слоп вокс към ХВГ води до намаляване на конверсията и от там на добивите на бензин и дизел. Добавянето на слоп вокс към традиционната суровина води до образуването на повече кокс и бързо влошаване на свойствата катализатора. Преработката на атмосферен газьол, заедно с ХВГ, води до увеличаване на добивите на бензин и дизел. Продуктите C3 и C4 имат по-ниска ненаситеност, когато се добави 3 % атмосферен газьол към суровината, което е свързано с по-висока скорост на реакциите с водороден трансфер.

Икономическата оценка, направена от софтуера Honeywell RPMS, показва, че добавянето на атмосферен газьол към ХВГ е най-добрият вариант и може да подобри общите маржове на рафинерията с 5,4 %. Икономическата полза от добавянето на слоп вокс е съизмерима с увеличените разходи за катализатор. Рециклирането на шлама в инсталацията за FCC не се оказва рентабилно и може да доведе до намаляване на общите маржове на рафинерията с 4,9 %.

- Процесите каталитичен и термичен крекинг са гръбнакът на модерното нефтопреработване, а качеството на суровината е факторът, който влияе най-много върху добива на ценните продукти, получавани от тежките нефтени суровини [12]. Последните се състоят от безброй компоненти, което усложнява изследванията върху влиянието на състава им върху конверсията, затова изследването беше фокусирано върху каталитичния и термичния крекинг на отделни въглеводороди (n-алкани, циклоалкани, алкиларени и полиарени. Каталитичният крекинг протича чрез верижни реакции с участието на карбокатиони, докато при термичния крекинг се извършват верижни реакции със свободни радикали. Беше установено, че реактивността на различните групи въглеводороди по отношение на каталитичния и термичния крекинг

се повишава с увеличаване на молекулната маса и следва реда: n-алкани (алкани) < циклоалкани < алкилбензоли < цикло-арени < полиарените.

Втората част на това изследване [13] беше фокусирана върху реактивността на SARA фракции (S – наситени (алкани); A – арени; R – смоли; A – асфалтени) и поведението им при протичането на реакциите на термичен и каталитичен крекинг. Беше установено, че при КК реактивността намалява в реда наситени, арени, смоли, асфалтени. Най-високата реактивност на алканите се дължи на най-ниската им активизираща енергия. По време на ТК не бе установен определен ред в реактивността на различните SARA фракции. Причината може да бъде в липсата на свободни радикали, които да действат като катализатори на радикаловите реакции, с което би се постигнала и по-висока степен на конверсия.

- **Изследване на влиянието на катализатора върху параметрите на процеса каталитичен крекинг [17, 22].**

Друг важен фактор, влияещ върху параметрите на КК е вида и състава на катализатора [17]. Беше изследвано поведението на шест различни търговски катализатора за КК в лабораторен блок, при крекинг на три различни вакуумни газьола. Резултатите показват, че съдържанието на редкоземни елементи (Re_2O_3) в катализаторите е основният фактор, контролиращ активността и селективността на катализатора. Катализаторите с най-високо съдържание на Re_2O_3 са най-активните и селективни към кокса, също така се установи силното му влияние върху добивите на C4 фракцията, на тежкия каталитичен газьол (ТКГ), върху съдържанието на втечен нефтен газ (LPG), на алкени в бензина от КК, и съдържанието на арени. Установена беше следната тенденция: колкото по-високо е съдържанието на Re_2O_3 , толкова по-висока е конверсията на процеса, по-нисък е добивът на ТКГ, по-ниско е съдържанието на LPG и алкени в бензина, и е по-високо съдържанието на арени. Коксът също може да се повиши с увеличаване на съдържанието на Re_2O_3 в катализатора. Оптимизирането на състава на катализатора, насочено към потискане на бимолекулярните реакции на трансфер на водород между алкени и кокс, обаче може да намали селективността на кокса и да се отклони от типичната линейна връзка на увеличаване на селективността на кокса с увеличение на съдържанието на Re_2O_3 в катализатора.

Принос на настоящия труд е, че дори при използване на суровини с по-лошо качество в КК (в случая вакумен газьол от процеса H-Oil хидрокрекинг), при използването на един от изследваните катализатори (катализатор D) е установена по-ниска зависимост на характеристиките на КК от промяната в качеството на суровината. Същевременно беше потвърдено, че ефективността на катализатора зависи от състава (вида) на суровината.

Изследвани са суровини за КК - газьоли от вакуумната дестилация на 16 вида смеси от различни видове нефт и вносни атмосферни остатъци при използването на четири катализатора [22]. Установено е, че вида на тези суровини, преработени в конкретните съотношения, не оказва влияние върху производителността на КК на ЛНБ, с изключение на вакуумният газьол от ХК H-Oil, чието качество влияе върху степента на конверсия в инсталацията за КК. Въз основа на данни от промишлената инсталация на ЛНБ е разработена зависимост на активността на катализатора и количеството и

качеството на хидрокрекирания газьол в суровината за КК, и съотношението катализатор / суровина, върху степента на конверсия. Тази зависимост беше използвана за оценка на въздействието на активността на катализатора и съотношението катализатор / суровина, за което е известно, че е функция от селективността на Δ кокс на катализатора, върху конверсията при КК. Отново беше потвърдено, че колкото по-високо е съдържанието на редкоземни елементи в катализатора, толкова е по-висока активността на катализатора, и селективността на бензина, и толкова е по-ниска селективността на LPG. По-високото съдържанието на H-Oil VGO в суровината за КК води до влошаване на качество му и до по-ниска конверсия на процеса.

Всички тези констатации по отношение на връзката на вида и състава на суровините и параметрите на катализаторите имат важно практическо значение за оптимизиране на технологичните параметри на изследваните процеси в рафинерията ЛНБ.

3. Изследвания върху влияние на технологични параметри върху добива и качеството на битуми [15, 27].

Изследвана е възможността за получаване на битуми от вакуумен остатък от процеса H-Oil в ЛНБ (HCVR) [15]. Проследено е влиянието на добавянето на шлам от каталитичния крекинг (FCC SLO) и на сяра, върху свойствата вискозитет, температурите на омекване и на счупване по Fraass на получените битуми.

Добавянето на FCC SLO към вакуумен остатък (HCVR) намалява температурата на счупване по Fraass, но влошава окислителното стареене и увеличава загубата на маса. Добавянето на сяра в количество 1,5 % към смесите HCVR-FCC и SLO-OSRVR (оxygen прякодестилатен вакуумен газьол) намалява скоростта на окислително стареене и увеличава температурите на омекване на битумните смеси, поради увеличаване на съдържанието на C7 асфалтени. Наблюдаваният ефект от добавянето на сяра, линейно намалява с увеличаване на съдържанието на OSRVR в пътната битумна смес.

В [27] по-задълбочено е изследвано влиянието на добавянето на сяра в битумните смеси върху окислителното стареене и отделянето на H_2S . Установено е, че връзката между температурата на омекване на битума и скоростта на окисляването му се описва чрез степенна функция.

Беше установено също, че използването на антиоксидантни присадки не може да инхибира процеса на окислително стареене на битумната смес, съдържаща вакуумен остатък от ХК (H-Oil VTB). Смесването на битуми с остатъчни фракции от КК (FCC SLO) ускорява окислителното стареене, а добавянето на вакуумните газьоли от H-Oil, не води до такъв ефект. Обработката със сяра на битумни смеси, съдържащи газьол от ХК VTB/HVGO, забавя процеса на окислително стареене, ако се извършва при интензивно разбъркване и температура 140 °C, за 2 часа, но съществен недостатък е отделянето на H_2S , което изисква специални условия. Битумните смеси, съдържащи H-Oil VTB и с по-ниски температури на омекване, се окисляват по-лесно.

4. Екологични проблеми при нефтопреработването [24,25].

Миризмата е свойство на смеси от различни летливи химични съединения (серни, азотни и летливи органични съединения), способни да стимулират обонянието достатъчно, за да предизвикат усещане за миризма. Въздействието им върху околните

райони зависи от различни фактори като например количеството на миризмите, излъчвани от източника, разстоянието до него, метеорологичните условия, топографията, чувствителността към миризми и толерантността на квартала.

Изискванията за замърсяването на околната среда от нефтената индустрия непрекъснато нарастват и това е сериозно предизвикателство пред рафинериите. Продължава целенасочена работа в областта на изучаването и изследването на емисиите на миризми в околната среда. Търсят се нови решения на тези екологични проблеми като се прилагат сензорни и аналитични методи за детекция на емисиите от замърсяване. Съществуват различни подходи за оценяването им, които продължават да се развиват и не са били обект на задълбочени изследвания. Липсват или не са напълно развити методологии и характеристики. Контролът на емисиите изисква системен подход към устойчиво решение на проблемите, които възникват с тях. Според различните източници на емисии на миризми и според състава на емисиите от замърсители в атмосферата се предлагат конкретни действия и стратегии за намаляване на тяхната концентрация в околната среда.

Съществуват модели, с които се прогнозират посоките на замърсяване с различна точност. Някои от тях могат да бъдат полезни при създаването на насоки за изграждане на стратегии за намаляване на миризмата в съседни на рафинериите селища. Планът за управление на миризми отразява текущото състояние на работа на технологичния блок и обхваща всички аспекти на неговото проектиране, експлоатация и поддръжка.

Поради сложността и актуалността на въпроса с миризмите, този обзор даде общ преглед на техниките (сензорни и аналитични), които могат да бъдат използвани за качествена и количествена характеристика на емисиите на миризми в нефтените рафинерии.

Приносът на кандидата в научните трудове с колектива от изследователи и учени от ЛНБ е в обобщаване, систематизиране и анализ на данни от лабораторните и промишлени изследвания в рафинерията.

V. Други изследвания

- Редуциране на съдържанието на сяра в емисиите от изгаряне на въглища [36]

Резултатите от работата по проект „Редуциране на емисии от изгаряне на лигнитни въглища в „Марица-Изток 2 и 3““ показаха, че перспективен метод в тази насока е превръщането на пиритната сяра в сулфатна чрез окисляването ѝ с въздух при висока температура, преди изгарянето на въглищата.

- Влияние на присадки за подобряване на свойства на смазочни материали [10, 29, 35, 37]

Агрегирането на детонационни нанодиаменти пречи на по-широкото им прилагане. Целта на тази работа [10] беше да се проучи влиянието на типичните смазочни присадки върху стабилността на утаяване на нанодиаментни прахове в неполярни среди (течен парафин). Нискотемпературната стабилност на смазочните масла с нанодиаментите също беше изследвана. Използваните прахове (нанодиаменти ND и нанодиаменти с 40 % сажда, NDS 40) са с размери, характерни за търговски

промишлени нанодиаменти. Представени бяха експериментални доказателства, че те съдържат значително количество агрегати с по-големи от наноразмери.

Бяха подбрани присадки, с които беше постигнат резултат, повече от 50 % от NDS да остане в най-горния слой на парафиновия концентрат след 90 дни. По отношение на съхранението, присадките не са толкова ефективни за ND. Подобна стабилност беше постигната при технология, при която концентратът се приготвя от водна суспензия, чрез изпаряване на водата, в присъствието на стабилизатора и малко парафин. Беше установено, че праховете NDS и ND леко повлияват на стабилността на моторните масла при ниски температури.

В [35] беше изследвано влиянието на суспензии с нанодиаменти върху окислителната стабилност и смазочните свойства на автомобилно трансмисионно масло и моторно масло.

- Сместа от сажди и 40 % нанодиаменти показва много значителен окислителен ефект в трансмисионното масло, но стабилността на моторното масло практически остана непроменена. Концентратите от чисти нанодиаменти се подобряват два пъти по отношение на окислителна стабилност на моторното масло. В формулираното трансмисионно масло концентратът със стабилизатор от полисукцинимид не се променя окислителната стабилност, докато тази със стабилизатор на сулфонат я нарушава.

- Тестваните суспензии не показват значително положително влияние върху смазочните свойства, освен в някои случаи. Обяснението на получените резултати изглежда се крие в относително малкото количество наноразмерна фракция в праховете. Успешното деагрегиране е важно не само за физическата стабилност на концентратите, но и предпоставка за пробив в подобряването на свойствата на смазочните материали, които ги съдържат.

Подобряване на свойствата на смазочни материали (вискозитетен индекс) е изследвано в [29] като ефектът на присадката Polybuten 30 (PIB30) върху реологичните характеристики е проследен експериментално с минерално масло тип AN46. Резултатите показаха, че изследваните проби от минерално масло с различни концентрации на полимерната присадка имат типично псевдопластично флуидно поведение. С увеличение на концентрацията се наблюдават намаляване на вискозитета и увеличаване на напрежението на срязване.

Изследването [37] е фокусирано върху борните съединения като присадки за подобряване на противоиозносните и противозадирни свойства на смазочните материали (тема на дипломната работа на кандидата).

• Влияние на микроорганизми върху физикохимичните и експлоатационните свойства на нефтени горива

Всички видове нефтени горива при определени условия могат да променят качеството си под действие на микроорганизмите, които не само усвояват въглеводородите от горивата, но променят състава им, влошават физико-химичните и експлоатационни им свойства. Целта на направения обзор [38] е да се проучи механизмът на действие на микроорганизмите и влиянието им върху физикохимичните и експлоатационните свойства на реактивните и дизеловите горива.