

## РЕЗЮМЕ

### на научните и научно-приложните приноси на трудовете

#### на доц. д-р инж. Магдалена Събева Миткова,

представени за участие в конкурс за академичната длъжност „професор“, област на висше образование 5.Технически науки по професионално направление 5.10. Химични технологии, научна специалност „Технология на тежкия или основен органичен синтез“ (ДВ , бр.4/9.01.2018 г.) в Университет „Проф. д-р Асен Златаров“, Бургас

#### Научни публикации в специализирани списания и сборници

Представени са 50 научни публикации, включващи 45 статии в международни списания, от които 28 статии в международни списания с импакт фактор, 11 статии в международни списания с RG (Research Gate) импакт фактор и 5 статии в годишници и сборници с редактор, 1 монография, 7 участия в конференции, от които 5 доклада от международни конференции в пълен текст и 2 от българска конференция с публикувано резюме на докладите. (Приложение 1) и 1 заявка за изобретение, публикувана в официалния бюлетин на Патентното ведомство.

#### Цитирания в научни трудове, монографии от чуждестранни и български автори

Забелязани са 118 цитата, от които 101 цитата след 2014 година, h-факторът на публикациите към 30 януари 2018 година е 7, i10-индексът е 3. Общият импакт фактор на всички публикации е 51,272 (IF=45,127; RGIF=6,145). (Приложения 2,3)

Отделно е представен списък с 27 публикации, от които 11 в списания с импакт фактор, 2 авторски свидетелства, 7 участия в конференции и 9 участия в теми, разработвани в НИС.

#### Научни и научно-приложни приноси на доц. д-р Магдалена Миткова

Основните научни и научно-приложни приноси на доц. д-р Магдалена Миткова са в областта на тежкия или основен органичен синтез и могат да се обобщят в 3 направления:

1. Термични и термо-каталитични процеси за конвертиране на тежки нефтени фракции
2. Изследване кинетиката и механизма на протичане на каталитични процеси в основния органичен синтез
3. Други изследвания

Изследването на термичните и термо-каталитични процеси за конвертиране на тежки нефтени фракции може да се разглежда в 2 аспекта:



- Охарактеризиране на остатъчните масла, които са суровина при дълбочинното преработване на тежките остатъчни фракции в рафинериите.
- Ефективността на термичните и термокаталитичните процеси за каталитичен крекинг на тежки масла, висбрекинг и хидрокрекинг в кипящ слой

### **1.1. Охарактеризиране на остатъчните масла, които са суровина при дълбочинното преработване на тежките остатъчни фракции в рафинериите.**

Развитието на съвременните технологии и използването на качествено оборудване позволяват да се подобри работата на нефтопреработващите инсталации, основната цел на които е да се получат качествени горива с минимални разходи на време и пари. През последните години се увеличава търсенето на т.н. „лек нефт“, който в света се среща все по-рядко. В същото време съществуват сериозни запаси от „тежък нефт“ и тежки нефтени остатъчни фракции. Промяната в качеството на суровината влияе върху конфигурацията на нефтопреработвателните предприятия, като голяма част от тях се пренастройват за преработването на тежки суровини. Тези суровини се характеризират с високо съдържание на примеси, добивите на дестилатните фракции при тях са по-ниски, което ги прави по-трудни за обработване.

Въпреки големия напредък, постигнат при технологиите за преработване на тежки суровини, все още съществуват пропуски в знанията при охарактеризирането на тежките нефтени суровини, както и на влиянието на техните свойства върху термичните и термокаталитични процеси на превръщане, както в лабораторни, така и в промишлени условия. Съществуват инструментални методи за анализ, които позволяват симулиране на разпределението на свойствата на индивидуалните компоненти, изграждащи тежките нефтени фракции. За съжаление тези методи са скъпи и не са намерили широко приложение в индустриалната практика.

Целта на изследванията в това направление е да се хвърли повече светлина върху охарактеризирането на тежките нефтени фракции имайки предвид, че те са много сложни смеси, състоящи се от множество компоненти, чрез използването на леснодостъпни методи за анализ, които могат да бъдат на разположение в рафинерията, а на базата на получената информация от голям брой проби (от 13 до 244 в различните случаи) да се изведат корелации между различните свойства на нефт, на остатъчните нефтени фракции и масла и използвайки математични методи – функциите на Bozzano, Riazi и Weibull extreme и интеркритериалния анализ да се симулират тези свойства.

#### ***Научни приноси:***

Установено е, че добивът на продуктите при крекинга зависи от съдържанието на наситени съединения, ароматни съединения, смоли и асфалтени в изходните суровини.



Рутинният анализ за определяне на груповия въглеводороден състав на суровината (НАСА – наситени съединения, ароматни съединения, смоли и асфалтени или английския му аналог SARA) се оказва полезна техника за разкриване на изключително сложната химична природа на вакуумните масла [37]. Проучена е повторемостта на SARA анализа, извършван в изследователската лаборатория на Лукойл на остатъчни масла от различен произход и е установено, че съдържанието на водород корелира със съдържанието на наситени съединения. Разработени са корелации, които позволяват количествено охарактеризиране на суровините от остатъчни масла за крекинг-инсталацията само по две физични свойства – специфично тегло и молекулна маса [1].

Изследвана е зависимостта между физико-химичните свойства на вакуумните остатъчни масла и съдържанието на ароматни компоненти в тях [30]. Корелацията изисква аналитични данни само за относителната плътност  $d_4^{20}$ . Тествани са пет емпирични методи за оценка на съдържанието на ароматни, нафтенени и парафинови въглеводороди в зависимост от изходните свойства на вакуумните газьола [35]. Плътността показва отново най-високата корелация със съдържанието на ароматни структури при всички останали измерими свойства на изходно състояние и емпирични параметри.

Изследвана е възможността за математическо симулиране на разпределението на физикохимичните свойства и съдържанието на ароматни съединения в тежките масла, като се използват функции за разпределение на вероятностите [10]. Установено е, че при тежките масла, произхождащи от четирите основни групи сурови масла по света, симулирането на съдържанието на ароматни съединения е незадоволително.

Изследвана е възможността за симулиране на разпределението на точката на кипене и молекулната маса на тежки масла [31], произхождащи от четирите основни групи сурови масла по света - I група: лека, ниско сяра (30-400 API,  $S \leq 0,5\%$  мас.); II група: лека сяра (30-400 API,  $S = 0,5-1,5\%$  мас.); III група: тежка, с висока сяра (15-300 API,  $S = 1,5, 3,1\%$  маса); IV група: изключително тежки, с висока сяра (150 API,  $S \geq 3\%$  мас.). Установено е, че функцията Weibull extrem по-точно приближава разпределението на температурата на кипене на тежко масло при температури до  $750^\circ\text{C}$  и разпределението на молекулна маса до  $955\text{ g/mol}$ . За да се постигне приблизително разпределение при повисоки стойности е необходима екстраполация. Моделът на разпределение на Riazi е по-прецизен в екстраполацията, отколкото функцията на Weibull.

Проучени са връзките между свойствата на вакуумни остатъчни масла от различен произход и техните деасфалтизирани и асфалтенови фракции изследвайки вакуумни остатъчни масла, получени от всички налични групи сурови масла в света.[15] Получени са корелации, които показват, че плътността на вакуумното остатъчно масло, съдържанието на въглерод по Conradson и вискозитетът корелират със съдържанието на водород в остатъчното масло, атомното съотношение Н/С, фракцията на ароматните въглеводороди, съдържанието на асфалтени и наситени съединения. Установено е, че



съдържанието на метали (Ni + V) е почти равномерно разпределено между малтеновите (смоли) и асфалтоновите фракции.

Проведени са изследвания на дестилационните характеристики на течни фракции (нафта, керосин и дизел) от различен произход с различно съдържание на ароматни съединения за оценка на възможността на превръщане на данни от различни стандарти. [5] Установено е, че симулираната дестилация (SD) е еквивалентна на истинската точка на кипене (TBP) за маслени фракции не само с по-ниско, но и с високо ароматно съдържание.

Изследвана е възможността за преобразуване на данните от дестилацията на тежкото масло от ASTM D-1160 до ASTM D-5236 [32]. Методът ASTM D-5236 е доказал, че е най-близо до истинската точка на кипене (TBP) при дестилация на тежко масло. Изследвани са шест подхода за преобразуване на данните от дестилацията на тежкото масло от ASTM D-1160 до ASTM D-5236, като простото сравнение на ASTM D-1160 и ASTM D-5236, метода на Edmister-Okamoto с оригинални коефициенти, с модифицирани коефициенти, Daubert, изкуствени невронни мрежи и LNB методи. Установено е, че методът на LNB преобразува данните от дестилацията на тежкото масло ASTM D-1160 в ASTM D-5236 с най-малка грешка.

Изследвана е възможността за симулиране на истинската точка на кипене при дестилацията на суров нефт с прилагане на симулирана дестилация ASTM D-7169 и комбиниране на методите за физична дестилация ASTM D-86 и ASTM D-1160. [38] Дестилирани са различни видове суров нефт от различни точки на света чрез четири метода: TBP - комбинация от ASTM D-2982 и ASTM D-5236, симулираща дестилация при висока температура (HTSD , ASTM D-7169), комбинация от ASTM D-86 и ASTM D-1160 и изчислена TBP чрез използване на процедурите, описани в литературните източници и комбинация от ASTM D-86 и ASTM D -1160 метода. Установено е, че HTSD (ASTM D-7169) най-добре симулира истинската точка на кипене (TBP) на суровия нефт.

Сравнени са физическа вакуумна дестилация и високотемпературно дестилиране на остатъчни масла от различен произход [16]. Установено е, че високотемпературната вакуумна дестилация (HTSD) на остатъчните масла е не само по-бърза, но и по-прецизна от физическата вакуумна дестилация (ASTM D-5236).

#### ***Научно-приложни приноси:***

Разработените корелации, които позволяват количествено охарактеризиране на суровините от остатъчни масла за крекинг-инсталацията само по две физични свойства – специфично тегло и молекулна маса [1], могат да се използват при ежедневния мониторинг на хранващата суровина за крекинга с цел оптимизация на работата на инсталацията.



Съдържанието на водород в тежките масла корелира със съдържанието на наситени въглеводороди и може да се използва за оценка на точността на извършения НАСА (SARA) анализ. [37]

Съдържанието на ароматни структури [35] може да бъде предсказано като зависимост от втори порядък от плътността с точност, съизмерима с възпроизводимостта на НАСА (SARA) анализа.

Използването на трите метода: LNB, Daubert's и Edmister-Okamoto с модифицирани коефициенти подобрява превръщането на данни за дестилация на тежки масла ASTM D-1160 в ASTM D-5236. Методите могат да се прилагат в рафинерията за бързо охарактеризиране на дестилацията на тежкото масло, като се получават данни, които са най-близки до метода TBP (истинска точка на кипене). [32]

Установено е, че HTSD (ASTM D-7169) най-добре симулира истинската точка на кипене (TBP) на суровия нефт [38].

Превръщането на данните от HTSD в ASTM D-5236 е в състояние да предскаже дестилационната крива на вакуумната дестилация ASTM D-5236 с почти същата точност, както и повторемостта на метода. [16]

**В този раздел от изследвания са публикувани общо 11 статии, от които 4 статии с импакт фактор [1, 5, 15, 16], 7 статии с RG импакт фактор [30,31,10,32,37,38,35]. Общият импакт фактор е 8,255.**

## **1.2. Ефективността на термичните и термокалитичните процеси за каталитичен крекинг на тежки масла, висбрекинг и хидрокрекинг в кипящ слой**

Изследвана е реакционната способност и стабилност на вакуумни остатъчни масла от Русия, Близкия Изток, Азия и Южна Америка при тяхната термична конверсия [2] в лабораторни условия. Установено е, че доминиращият фактор, който влияе върху термичната реакционна способност на остатъка е колоидната стабилност на вакуумните остатъчни масла. Потвърди се, че данните за структурния състав на остатъчните масла не съдържат достатъчна информация, за да се направи извод за термичната реакционна способност на остатъците и колоидната стабилност. Установено е, че колкото по-висока е колоидната стабилност на остатъчното масло, толкова е по-ниска топлинната реакционна способност на остатъка и е по-стръмна редуцията на колоидната стабилност по време на термичната конверсия. Доказано е, че разтворимостта на асфалтените линейно намалява с увеличаването на термичната конверсия, докато молекулната разтворимост на малтените (смолите) не винаги намалява с увеличаването на термичната конверсия за изследваните остатъчни масла.



Установено е, че основното ограничение за достигане на висока конверсия на тежките нефтени остатъци [46] при крекинга е образуването на отлагания по оборудването. Те могат да се намалят, ако към суровината се добави тежък газьол с високо съдържание на ароматни съединения. Конверсията на тежките нефтени остатъци в процеса на хидрокрекинг в кипящ слой може да достигне 90% , ако в технологията се комбинира и деасфалтизация на неконвертирания остатък.

Изследвано е образуването на утайки при процесите на термична конверсия на вакуумни остатъчни масла [6]. Установено е, че нивото на седимента (неразтворим в толуол) в непромененото остатъчно масло показва поведение, типично за наличието на индукционен период. Нивото на утаяване в края на индукционния период е повлияно от колоидната стабилност на изходната суровина. Скоростта на образуване на утайка след индукционния период зависи от съдържанието на смола във вакуумното остатъчно масло. Резултатите от това проучване не подкрепят предположението, че остатъчни масла, съдържащи повече ароматни съединения, генерират повече коксообразни утайки по време на термична преработка.

Изследвана е възможността да се предвиди стойността на цетановото число на дизелови горива с помощта на лесно достъпните данни за физичните им свойства и прилагайки метода на най-малките квадрати и изкуствените невронни мрежи [9]. Използвана е база данни от 140 дизелови горива с цетанови числа в диапазона от 10-70 пункта; плътности при 15 ° С; и дестилационни характеристики съгласно ASTM D-86 T10%, T50% и T90%.

Изследвано е влиянието на качеството на захранването в търговската инсталация на ЛУКОЙЛ Нефтохим, Бургас [11] върху вискозитета на остатъците от висбрекинга и конверсията на вакуумния остатък. Установено е, че при постоянно съдържание от около 8 об.% на фракцията, варираща до 360°C(дизелова) във висбрекинговия остатък, вискозитетът на остатъка корелира с вискозитета на захранващата смес с квадратно корелационен коефициент  $R^2 > 0.98$ . Чрез прилагане на корелационен и интеркритериален анализ е установено, че параметрите на изходната суровина при вакуумно остатъчно масло, които имат статистически значимо въздействие върху превръщането му в продукт с точка на кипене под 360 ° С, са съдържанието на сяра и водород в остатъчното масло и способността за разтворимост на малтените (смолите).

Изследвани са и охарактеризирани различни видове суров нефт от всички краища на света, от които 19 се преработват в рафинерията на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас, за да се проучи връзката между свойствата на нефта и тяхното въздействие върху съвместимостта им [12]. Установено е, че свойствата на нефта като плътност и съдържание на сяра, заедно със симулираната дестилация на суров нефт, са в състояние да предоставят същата информация като тази от пълния анализ на суровия нефт.



Изследвано е въздействието на съвместимостта на маслата и образуването на утайки върху качеството на произвежданото гориво по време на стартирането на новия хидрокрекинг в кипящ слой в рафинерията" Лукойл Нефтохим Бургас [13].

Изследвано е влиянието на свойствата на захранващата суровина върху съдържанието на алкени в бензините от каталитичния крекинг [34] при вакуумни газьоли (VGOs) с различен въглеводороден състав и различни дестилационни характеристики. Установи се, че съдържанието на алкен в бензина при каталитичния крекинг зависи при  $T_{50\%}$  от съдържанието на наситени въглеводороди в изходната суровина. Резултатите бяха потвърдени в промишлената инсталация.

Проучени са връзките между изходните свойства на суровите масла и тези на техните фракции чрез прилагане на интеркритериалния анализа [36]. Анализирани са сурови масла (кондензати, екстра светли, леки, междинни и тежки суровини). Установено е, че с изключение на съдържанието на сяра, въглерод по Conradson и съдържание на метали, всички останали изследвани свойства на изходните суровини показват наличие на слаби статистически връзки със свойствата на фракциите.

Изследвана е причината за получаването на високи стойности на теста за горещо филтруване на остатъците от хидрокрекинга в кипящ слой [17]. Установено е, че съставът на изходната суровина има дълбок ефект върху процесите на утаяване при хидрокрекинга. Установено е, че след добавяне на газьолови масла от каталитичния крекинг, съдържащи значителна ароматна част, стойността на HFT спада, а зависимостта на стойността на HFT от концентрацията на каталитичен газьол в сместа може да бъде описана с полином от трети порядък.

Изследван е каталитичният крекинг на различни вакуумни газьоли и техните смеси с хидрогенирани вакуумни газьоли [18] в лабораторна и промишлена инсталация. Резултатите от търговските и лабораторните тестове показват, че лабораторните експерименти могат да бъдат използвани за оценка на ефекта от качеството на суровината върху производителността на инсталацията на каталитичния крекинг. Колкото по-високо е съдържанието на водород във вакуумното остатъчно масло, толкова по-висока ще е конверсията при каталитичния крекинг.

Осъществено е промишлено проучване за възможността за включването на дизелово гориво от висбрекинга в производството на дизелово гориво с почти нулево съдържание на сяра в рафинерията ЛУКОЙЛ Нефтохим [19].

Изследвана е колоидната стабилност и е проведен тест за горещо филтруване на остатъчни масла, получени от висбрекинг и хидрокрекинг в кипящ слой, [20] за да се намери съответствие със съдържанието на утайки при тях. Установено е, че нито един от параметрите на колоидната стабилност не корелира със съдържанието на остатъчни маслени утайки, но се установяват корелациите между различните параметри на колоидна стабилност.



Изследван е ефектът на свойствата на суровината върху конверсията и добивите при каталитичния и термичния крекинг на вакуумни газьоли [23]. Установено е, че реакционноспособността на вакуумните газьоли както при каталитичния крекинг, така и при термичния крекинг, се увеличава при по-високо съдържание на наситени съединения и намалява с ароматното съдържание на въглерод. При приблизително същата конверсия при термичен крекинг се получава същото дизелово гориво, както при каталитичния крекинг, но добивът на бензин е половината от този при каталитичен крекинг за сметка на много по-висок добив на газ.

За да се направят изводи относно реакционната способност на тежките масла при каталитичния и термичен крекинг е направен критичен преглед на публикуваните резултати в тази област за отделните въглеводороди алкани, циклоалкани, алкилароматни и полиядрени ароматни съединения [27]. Реакционната способност на различните класове въглеводороди по отношение на каталитичния и термичния крекинг се увеличава с увеличаване на молекулната маса и следва реда: n-алкани (алкани) <циклични алкани (нафтени) <алкилбензоли <нафтено-ароматни съединения.

Изследвана е и реакционната способност на фракциите тежки масла (SARA-наситени, ароматни съединения, смоли, асфалтени) [28] по време на термично и каталитично крекиране и връзката на състава на тежкото масло с нивото на конверсия при термично и каталитично крекиране. Установено е, че реакционната способност намалява в реда: наситени> ароматни> смоли> асфалтени. По време на процесите, основаващи се на термичен крекинг, не е наблюдаван определен ред в реакционната способност на различните фракции. Причината за различията в термичната реакционна способност на различните фракции се корени в липсата на ред в съдържанието на ускорителите на свободните радикали, които естествено присъстват в различните тежки масла и техните фракции.

Газова хроматография, комбинирана с масспектрометрия, е използвана и за характеризирание на течни продукти от пиролиза на битови отпадъци и изразходвани гуми. [4] Открити са повече от триста съединения. Течните продукти са сложни смеси, съставени главно от C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> съединения. Изследването показва, че пиролизата на битовите отпадъци и изразходвани гуми може да бъде използвана като средство за намаляване на замърсяването на околната среда и производството на течен продукт, който може да се използва като източник на гориво

### ***Научно-приложни приноси***

Направен е обзор на развитието на технологията на каталитичния крекинг за периода 1982-2013 год. [47]



Установено е, че фракцията на атмосферното газово масло от висбрекинга [2] не влияе отрицателно върху остатъчната колоидна стабилност на маслото, докато фракцията на вакуумното газьолно масло има отрицателно въздействие върху стабилността на остатъците както в остатъчните масла от висбрекинга, така и върху неконвертираните остатъчни масла от хидрокрекинга. Данните показват, че разтворимостта на асфалтените оказва по-голямо влияние върху колоидната стабилност на остатъчното масло, отколкото разтворимостта на малтените (смолите).

Изследванията върху процесите на образуване на утайки при термичната конверсия на остатъци установиха, [6] че използването на синтетичен диспергиращ агент подобрява границата на разтворимост на асфалтените и удължава периода на превръщане, без да се образува коксообразно отлагане в реактора за термичен крекинг. Суспензията от каталитичния крекинг оказва по-силен инхибиращ ефект върху образуването на утайка, отколкото синтетичния дисперсант.

Установено е, че методът на най-малките квадрати [9] показва най-добра способност за прогнозиране на цетановото число сред всички тествани модели за предвиждането на цетановото число на дизелови горива.

Обработването на смеси от несъвместими или почти несъвместими видове нефт може да влоши ефективността на обезводняването и обезсоляването в рафинерията, което води да повреди в оборудването [12]

При операциите по пускане в експлоатация на новата инсталация за хидрокрекинг в ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас [13] е регистрирана несъвместимост в процеса на производство на тежко гориво. Това е причина за получаване на продукт с високо съдържание на седимент. Несъвместимостта на нефта се наблюдава в процеса на смесване на неконвертиран вакуумен остатък от хидрокрекинга с високо съдържание на наситени, ниско съдържание на асфалтени и висока колоидна стабилност с високо ароматен и със сравнително високо съдържание на асфалтени остатък от висбрекинга. Установено е, че използването на антифулировъчна добавка намалява нивото на седимента в тежките масла, но не достига граничната стойност. Задълбочените изследвания установиха, че по-ниската разтворимост на асфалтените от висбрекинговия остатък във високо наситения неконвертиран вакуумен остатък на хидрокрекинга е причината за несъвместимостта на суровините по време на производството, когато двете инсталации за хидрокрекинг и висбрекинг са в действие.

На промишлена инсталация за крекинг [34] беше потвърдено, че съдържанието на алкени в бензина зависи при  $T_{50\%}$  от съдържанието на наситени въглеводороди в изходната суровина.

Сравнено е действието на четири катализатора за каталитичния крекинг в лабораторни и промишлени условия [48].



Използването на интеркритериалния анализ [36] показва, че при наличие на голяма база данни за суровини могат да се идентифицират суровини със сходни свойства и да се направи избор на потенциално полезни нови суровини за преработка в рафинерията.

Разработени са корелации [17] за предсказване на стойността на теста за горещо филтруване HFT от информацията за основния остатък от хидрокрекинга и добавеното количество каталитичен крекинг газьол, което е важно за практиката. Обработването на остатъчните масла от хидрокрекинга с търговски редуктори на седимента може да намали стойността на HFT.

Установено е, че конверсията при каталитичния крекинг [18] нараства при използване на смеси от различни вакуумни газьоли и хидрирани вакуумни газьоли поради по-високото съдържание на водород в сместа.

Интеркритериалният анализ е възможно да се използва и при оценката на данни за суров нефт.[49]

В резултат на извършен индустриален експеримент [19] с включване на дизелово гориво от висбрекинга в изходната суровина на една от хидроочистките в ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас е установено, че всеки процент от дизеловото гориво от висбрекинга, добавен в резервоара на дизеловото гориво с почти нулево съдържание на сяра намалява температурата на запалване на дизела с 4.2 °C. Спазването на спецификацията за точката на възпламеняване от 55 °C мин. може да позволи включването на около 3.5% дизелово гориво от висбрекинга в резервоара за дизелово гориво с почти нулево съдържание на сяра. Обработката на дизелово гориво от висбрекинга в дизеловия хидроочистващ апарат не оказва негативно въздействие върху ефективността на инсталацията за хидроочистка.

Установено е [20], че само пробите от остатъчни масла, чиято S-стойност е най-малко 1.375, запазват съдържанието на седименти без промяна в течение на времето.

Анализирано е съответствието между планираните с помощта на система Honeywell's Refining and Petrochemical Modeling System (RPMS) и действащите рецепти за производство на бензин А-95, А-98 и А-92.(44)

Охарактеризирането на вакуумните газьоли [23], използвани за каталитичен крекинг и термичен крекинг чрез съдържанието им на наситени съединения, ароматен въглерод и съдържанието на водород, дава надеждна информация за прогнозиране на конверсия и добиви и в двата процеса на преобразуване на тежки масла. Колкото по-високо е съдържанието на наситени съединения и съдържанието на водород и колкото по-ниско е съдържанието на ароматен въглерод, толкова по-висока е конверсията при каталитичния термичен крекинг.

Оценена е точността на наличните в литературата 5 модела за смесване на бензин, за предсказване октановото число на бензиновите смеси [25]. Установено е, че моделът, модифициран от лабораторния комплекс по метода на Zahed, прогнозира RON



(изследователското октаново число) и MON (моторното октаново число) на изследваните бензинови смеси с точност, еквивалентна на възпроизводимостта на стандартните методи за измерване на RON и MON.

Проведеното лабораторно и промишлено проучване на ефективността на хидрокрекинга на тежки остатъците в кипящ слой по време на преработката на суровия вакуумен остатък от уралски нефт и неговите смеси с вакуумен газьол и атмосферни остатъци [26] установи, че превръщането на вакуумния остатък е 1,7 пъти по-бързо от това на тежките вакуумни масла при същите работни условия както в лабораторната, така и в промишлената инсталация. Не се наблюдава увеличаване на съдържанието на утайка на продукта от атмосферния остатък, получен по време на хидрокрекирането на лека суровина. Установено е, че хидрокрекингът на вакуумният остатък се описва най-добре с кинетика от 1.5 порядък. Изследванията показваха, че съвместното преработване на дестилатен материал (главно вакуумен газьол) е възможност за увеличаване на капацитета на съществуващия хидрокрекинг на тежки остатъци, като същевременно се подобрява качеството на продуктите на вакуумните остатъчни масла, без това да се отразяват неблагоприятно на нивата на седиментите в непроменения остатъчен продукт.

За идентифициране и характеризиране на състава на пиролизен бензин [45], получен от пиролизния процес на гуми са използвани аналитични техники, включващи газова хроматография - мас спектрометрия, газова хроматография със серен хемилуминисцентен детектор и капиларна газова хроматография с пламъчно-йонизационен детектор. Установен е почти 90% от състава на пробата.

Определянето на органичните азотни и фенолни съединения в киселите отпадни води от инсталацията за хидрокрекинг в кипящ слой се основава на екстракция течност-течност, последвана от газова хроматография и масспектрометрия [39]. Разработената процедура позволява ефективно възстановяване на изследваните съединения, вариращи между 85% и 94% при относително стандартно отклонение 4.6%.

Разработени са газхроматографски профили на замърсителите в охлаждащата вода [21] от две инсталации на рафинерията, обвързани в обща система за охлаждане и водоснабдителната система. Основните замърсители на охлаждащата вода са C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> арени, C<sub>8</sub>-C<sub>17</sub> n-алкани и изо-C<sub>15</sub>-изоC<sub>18</sub> въглеводороди. Концентрацията на отделните замърсители варира от <0,1 до 31 mg/l. Чрез сравняване на хроматографските профили и интерпретиране на количествените резултати е идентифициран източникът на замърсяване на охлаждащата вода.

**В този раздел от изследвания са публикувани 22 статии, от които 17 статии с импакт фактор [4,21,14,2,6,9,11,12,13,17,18,19,20,23,26,27,28] и 5 статии с RG импакт фактор [39,34,48,36,25]. Общият импакт фактор е 32,095.**



## 2. Изследване кинетиката и механизма на протичане на каталитични процеси в основния органичен синтез

### Научни приноси

Изследвана е възможността за използване на глицерола, получаван като съпродукт при производството на биодизел [40] за превръщането му в пропиленгликол на два етапа в присъствие на хетерогенни катализатори.

Проведени са опити за окисляване на глицерол с молекулярен кислород в присъствието на хомогенни каталитични системи [41] и е установено, че за тази цел са активни и стабилни катализатори са  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ -pyridine в разтвор на диметилсулфоксид и  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (или  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )-TEMPO в оцетна киселина)

Изследвана е възможността да се преработи [33] пиролизното масло, получено от отпадъчни гуми до готови продаваеми горива. Предложени са четири различни начина за усъвършенстване на течния продукт от пиролизата на отпадъчни гуми. Всички маршрути позволяват производството на търговско гориво чрез смесване на не повече от 3% пиролизно масло с горива, чиято точка на запалване не е по-ниска от 86°C.

Чрез използване на кинетични и изчислителни методи са оценени условията за съхранение на българския биодизел и такива, предоставени от други европейски страни, както и техните смеси с конвенционални дизелови горива [7].

Определен е срокът на годност на търговски биодизел [8] чрез използване на модифициран метод ASTM D2274 като ускорен метод на окисляване. За получаване на кинетичните данни за образуване на хидропероксид в търговския биодизел, получен от 50% слънчогледово и 50% рапично масло, са използвани три различни математически метода за обработка на данни и определяне на срока на годност на изследвания биодизел.

Осъществен е селективен синтез на циклододецен-2-ен-1-ил- етери чрез паладиево-катализирана реакция на алилна заместване между изомерните циклододек-2-ен-1-ил ацетати и първичните алифатни алкохоли [3]. Кинетиката на реакцията на ацетоксициклододеци-2-ени с алкохоли е изследвана в температурния диапазон от 328 - 358 K.

За първи път е изследван синтезът на n-бутилацетат в присъствието на киселинни йонни течности на основата на пиридин [24], като особено внимание е обърнато върху влиянието на анионната природа върху скоростта на реакцията.

Приложена е теорията на функционала на плътността при изследване на геометрията, електронната структура и химическата реакционност на йонния течен пиридинов хидрогенсулфат [22].

### Научно-приложни приноси



С помощта на фракциониране [29] са охарактеризирани каталитични течни продукти, получени от пиролиза на употребявани гуми. Физико-химичните свойства на остатъчната фракция показват, че тя може да се използва като гориво с ниско съдържание на сяра (0,81% сяра).

За първи път [7] са установени условията за съхранение на българските биодизелови горива и са сравнени с тези, доставени от други европейски страни. Лабораторните изследвания при температурните интервали от 80-95 °С и 85-95 °С с натурален български биодизел ("Astra bioplant") показват съответно срокове на съхранение от 1,21 и 1,26 години.

Проведени са изчисления [8], които показват, че срокът на годност на проучения стабилизирани български биодизел, получен от 50% слънчогледово и 50% рапично масло, възлиза на 1,17 и 1,27 години. Установено е също, че стойността на пероксида за индукционен период при 15 °С е 71,8 meq O<sub>2</sub> / kg биодизел.

**В този раздел са публикувани 9 статии, от които 5 статии с импакт фактор [7,8,3,22,24], 2 статии с RG импакт фактор [29,33] и 2 статии без импакт фактор. Общият импакт фактор е 10,922.**

### **3. Други изследвания**

#### **Научни приноси**

Изследвани са молекулярните механизми на хепатотоксичността [42, 43] на някои лекарства. В резултат от анализа могат да се идентифицират и обобщят типичните молекулни структури на различните класове лекарства, които определят процесите на чернодробното увреждане. Информацията за структурните групи и механизми може да се използва за предвиждане на потенциалните хепатотоксични ефекти на нови лекарства.

Изследвани са възможните метаболити на сулфонамидите в черния дроб и тяхното свързване с протеин и ДНК чрез специализиран софтуер. [44]

**В този раздел са публикувани 3 статии без импакт фактор.**

#### **Научно-преподавателска дейност**

Приложени са документи за научно-преподавателската дейност на кандидата: разработени са 6 учебни програми и лекционни курсове, 2 учебника, 1 учебно пособие, ръководство на 3 докторанти, 1 от които защитил, а 2 отчислени с право на защита.

**7.03.2018**

**Изготвил:**

**Доц. д-р Магдалена Митков**