

**Факултет по обществени науки
катедра „Индуриални технологии и мениджмънт“**

инж. Иван Петров Петров

АВТОРЕФЕРАТ

на дисертация

**ВЪЗДЕЙСТВИЕ НА ПРОЦЕСА ХИДРОКРЕКИНГ НА ГУДРОН Н-ОЦ
ВЪРХУ ДЕЙСТВИЕТО НА ДРУГИТЕ НЕФТОПРЕРАБОТВАТЕЛНИ
ПРОЦЕСИ В ЕДНА СЪВРЕМЕННА НЕФТОПРЕРАБОТВАТЕЛНА
РАФИНЕРИЯ
(ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС АД)**

за придобиване на научна и образователна степен “Доктор”

по научна специалност

02.10.23 „Технология на природните и синтетични горива”

Научни ръководители:

доц. д-р Добромир Йорданов

проф. д-р Дичо Стратиев

Бургас, 2022 год.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от разширен катедрен съвет на катедра “Индустриални технологии и мениджмънт” в Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас.

Дисертантът работи като Ръководител група „Качество“ в “ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС АД”. Изследванията са проведени в Изследователската лаборатория и промишлените инсталации в “ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС АД”.

Дисертацията съдържа 6 глави и има обем 169 страници. Библиография – 315 литературни източника, Брой на фигурите – 66, на таблиците – 39.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на
..... от часа в
.....

Списък на използваните съкращения:

АВД-1	Инсталация	за	MON	Моторно октаново число
	атмосферна и вакуумна дестилация 1		N+2A	Характеристичен индекс на суровината за реформинг
АВД-2	Инсталация	за	PIANO	Анализ за съдържание на nPf, iPf, ароматни, нафтени и олефини
	атмосферна и вакуумна дестилация 2		PPF	Пропан-пропиленовата фракция
ИТК	Истински точки на кипене		RON	Изследователско октаново число
FCC	Каталитичен крекинг тип флуид		SLO	Шлам от FCC
ЛНБ	„Лукойл Нефтохим Бургас” АД		SRVGO	Пряко дестилатен вакуумен газьол
ACE	(Advanced Catalytic Evaluation) unit		T50%, °C	50% точка на кипене от дестилацията на нефтената фракция
	Инсталация за тестване на катализатори		WAIT	Средно-тегловна температура на вход
AR	Атмосферен остатък		UCS (Unit Cell Size)	Размера на единична клетка на зеолита
ASTM	(American Society for Testing and Materials) Американско дружество за тестване и материали		VR	Вакуумен остатък
BBF	Бутан-бутиленовата фракция		VGO	Вакуумен газьол
CDU	Инсталация за дестилация на нефт		AGO	Атмосферен газьол
CN	Крекинг бензин		MD	Средни дестилати
СТО (Catalyst to Oil)	Съотношение катализатор - суровина		HDS	Хидродесулфуриране
E-cat	Равновесен катализатор		HDM	Хидродеметализация
FCCU	Промислена инсталация за каталитичен крекинг на ЛНБ		HDN	Хидродеазотиране
НСАТ	Молекулярно дисперсионна каталитична система		SDA	Деасфалтизация с разтворител
НСО	Тежък каталитичен газьол		DAO	Деасфалтизат
H-Oil	Хидрокрекинг на гудрон		APS	Среден размер на частиците
Kw	Характеризиращ фактор		ZSA	Специфична повърхност на зеолита
LPG	Втечен петролен газ		SA	Специфична повърхност
LCO	Лек каталитичен газьол		MSA	Специфична повърхност на матрицата
МА	Микроактивност на равновесния катализатор		ABD	Привидна насипна плътност
НСО	Тежък каталитичен газьол			

RE₂O₃ Оксиди на редко-земни елементи

HAGO Тежък атмосферен газьол от H-Oil

LVGO Лек вакуумен газьол от H-Oil

HVGO Тежък вакуумен газьол от H-Oil

SRLVGO Прякодестилатен лек вакуумен газьол

SRHVGO Прякодестилатен тежък вакуумен газьол

SRHGO Прякодестилатен тежък газьол

MSRGO Среден прякодестилатен газьол

SRLGO Прякодестилатен лек газьол

SRVRO Прякодестилатен вакуумен остатък (гудрон)

PBFO (ЧБКГ) Частично блендирано котелно гориво

HTSD Високо-температурна симулатна дестилация

VTB Неконвертирал вакуумен остатък

HDS-2, 3, 5 Инсталации 2, 3 и 5 за хидротретиране на дизелови фракции

ICrA Интеркритериален анализ

ВЪВЕДЕНИЕ

Съвременното нефтопреработване представлява съвкупност от паралелни и паралелно-последователни процеси на преработване на фракциите, получени при атмосферно-вакуумната дестилация на нефта и на продуктите от тяхното преработване, водещи до получаването на крайни продукти: горивен газ, пропан-бутан, ниско октанов бензин (суровина за нефтохимията), автомобилен бензин, автомобилно дизелово гориво, флотско гориво и тежко остатъчно котелно гориво. Всяка технологична инсталация, участваща в нефтопреработвателната схема на една петролна рафинерия има определен операционен прозорец, в който може да функционира безопасно и екологически благоприятно. Той се определя още на етапа на проектиране на инсталацията и се отнася до максимална и минимална производителност, качество на преработваната суровина, свойства на използваните катализатори и др. Всяка модификация на нефтопреработвателната схема, изразяваща се в добавянето на нова технологична инсталация, с нов технологичен процес или замяната на стара с нова инсталация, имаща различни характеристики изисква адаптиране на съществуващите технологични процеси към новите количества и качества на произвежданите продукти от новия технологичен процес за производството на крайни продукти, отговарящи на световните стандарти за качество.

Конвертирането на тежките, остатъчни нефтени фракции в леки светли нефтопродукти е основната движеща сила за подобряване на икономиката на нефтопреработването както понастоящем, така и в обозримо бъдеще. Хидрокрекингът на остатъчни нефтени фракции се налага като процеса, който обезпечава най-висока конверсия на остатъчните нефтени фракции до светли нефтопродукти, в сравнение с всички съществуващи понастоящем технологии за конвертиране на тежки, остатъчни нефтени фракции. Ето защо този процес започва да придобива все по-нарастващо приложение в съвременното нефтопреработване. Различни процеси на прилагане на технологията хидрокрекинг на тежки нефтени фракции намират своето място както в лабораториите и развойните центрове на научните организации по света, създаващи нови технологии за преработване на въглеродороди, така и в промишлеността.

За съжаление, обаче много малко литературни източници има, или въобще отсъстват такива, които да представят данни за качеството на получаваните продукти от процеса хидрокрекинг на тежки остатъчни нефтени фракции като функция от качеството на суровината, свойствата на катализатора и прилаганите работни условия на процеса. Тези данни, заедно с данните за количеството на произвежданите продукти са изключително важни за оценка на въздействието на процеса хидрокрекинг на остатъчни нефтени фракции върху останалите процеси, участващи в

технологичната схема на една петролна рафинерия, тъй като те не отговарят на световните стандарти за качество за крайни продукти и изискват допълнителна преработка в съществуващите технологични процеси на нефтената рафинерия. Нивото на конверсията на остатъчните нефтени фракции, както и селективността към производството на светли нефтопродукти влияят върху варирането на производителността на съществуващите технологични процеси, прилагани за преработването на продуктите от процеса хидрокрекинг на гудрон. Варирането в качеството на произведените дестилатни продукти от процеса хидрокрекинг на гудрон оказват влияние върху действието на останалите технологични процеси в схемата на нефтената рафинерия. Изискванията върху качеството на суровината за хидрокрекинг на гудрон влияят върху работата на инсталациите, обезпечавачи суровината за хидрокрекинг. Промененото качество на вакуумния газьол от хидрокрекинг на гудрон, функция от работните условия и качеството на суровината за хидрокрекинг, например, влияе силно върху работата на инсталацията за каталитичен крекинг, която преработва вакуумния газьол от хидрокрекинга на гудрон. Това налага нов подход при търсенето на оптимален катализатор за процеса каталитичен крекинг, когато се преработват вакуумни газьоли, съдържащи различно количество и качество на вакуумния газьол от хидрокрекинг на гудрон.

Настоящият дисертационен труд си поставя за цел да оцени въздействието на процеса хидрокрекинг на гудрон H-Oil, включен в нефтопреработвателната схема в рафинерията на „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД (ЛНБ) през втората половина на 2015г. върху действието на останалите процеси, участващи в технологичната схема на рафинерията на „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД. За постигане на целта е необходимо да се решат следните задачи:

1. Да се изследва действието на процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатор при различна твърдост на операционния режим и при преработване на гудронова суровина с различно качество и да се определи разпределението на продуктите и тяхното качество, като функция от режима и качеството на суровината.
2. Да се проведат лабораторни изследвания върху действието на различни катализатори на процеса каталитичен крекинг върху суровини, съдържащи различно количество и качество вакуумни газьоли от процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатор.
3. Да се изследва и оцени влиянието на структурата на преработваните в рафинерията на „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ различни типове нефт, свойствата на катализаторите и свойствата на вакуумните газьоли от процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатор върху действието на промишлената инсталация за

каталитичен крекинг.

4. Да се изследва влиянието на подобреното действие на процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатора върху цетановото число на моторното дизелово гориво, произвеждано в рафинерията на „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“.
5. Да се изследват възможностите за контрол на нивото на натрий в суровината за процеса хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой на катализатора при процеса първична преработка на нефта.
6. Да се оцени как замяната на NaOH с органичен агент използван за неутрализиране в инсталацията за първична преработка на нефта, с цел постигане на ниско ниво на Na в гудрона (изискване, наложено от прилагането на нано-катализатора HCAT в H-Oil и понижаване на отравянето на твърдия катализатор с Na) влияе върху действието на процеса каталитичен реформинг.

РЕЗУЛАТИ И ОБСЪЖДАНИЯ

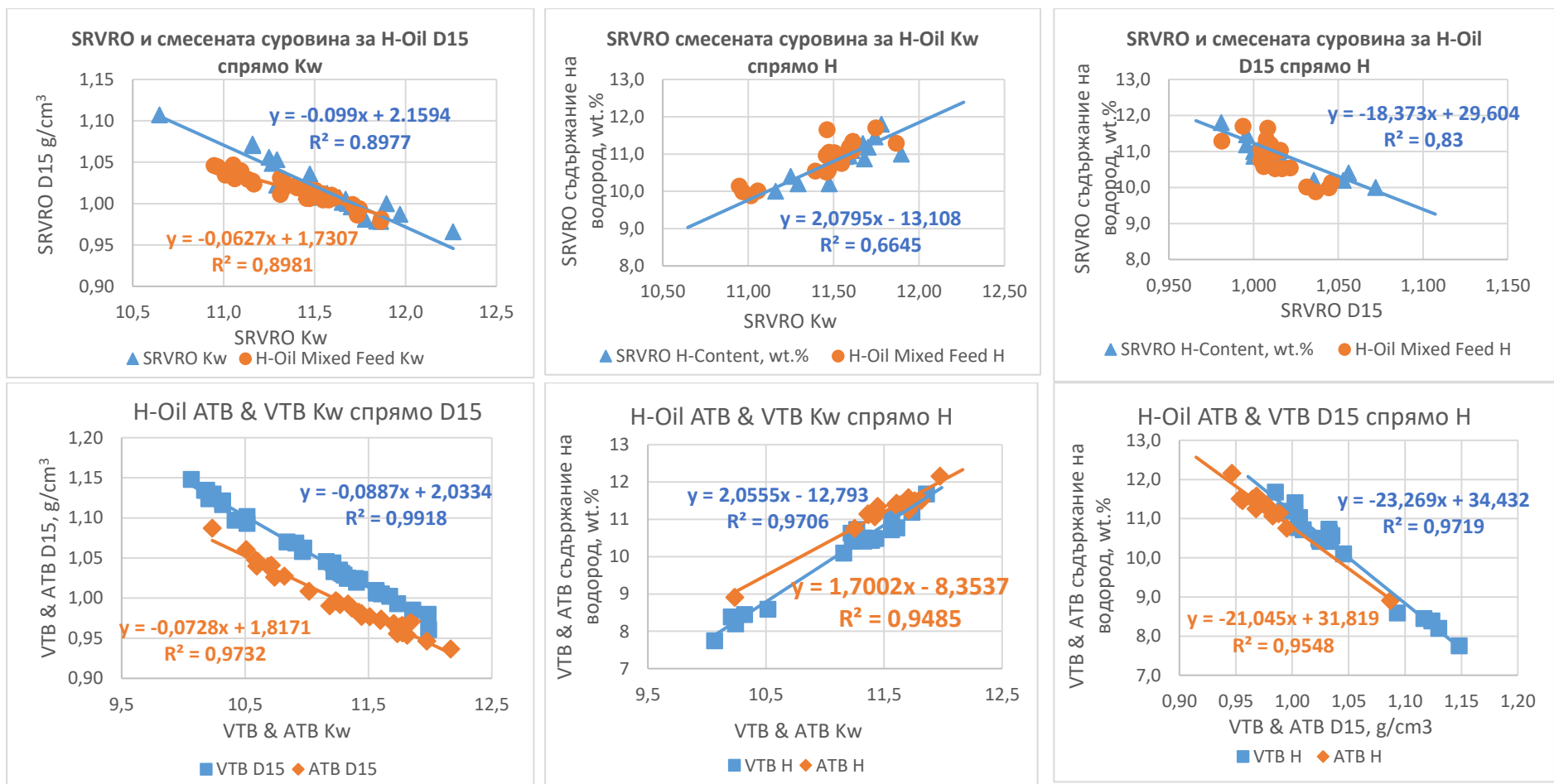
I. Изследване действието на процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатор при различна твърдост на операционния режим и при преработване на гудронова суровина с различно качество и определяне разпределението на продуктите и тяхното качество, като функция от режима и качеството на суровината.

Конверсията на гудрон на инсталация H-Oil може да достигне 93% с добив на продукти съответно: газ - (15,2%), бензин - (10,2%), дизел - (47,2%), вакуумен газьол - (25,1%), и неконвертирал вакуум остатък (VTB) - (5,85%). Въпреки това, бензинът, дизелът, вакуумният газьол и неконвертирал вакуумен остатък от H-Oil не са стокови продукти и изискват допълнително преработване. Бензинът и дизелът от H-Oil се хидротретират до почти нулево ниво на сяра. Вакуумният газьол (VGO) се подлага на каталитичен крекинг. Както може да се види от данните в Таблица 1 свойствата на вакуумния газьол от H-Oil варират в широк диапазон, в зависимост от структурата на суровината на H-Oil и режима на работа, което влияе пряко на реакционната способност на вакуумния газьол от H-Oil при неговото преработване в инсталация каталитичен крекинг. Данните в Таблица 1 показват, че свойствата на неконвертирания вакуумен остатък също варират в широк диапазон, в зависимост от вида на преработваните типове нефт в рафинерията и от структурата на суровината и операционния режим в H-Oil. Това изменение в качеството на неконвертирания вакуумен остатък влияе върху процесите на производство на котелно гориво и пътен битум.

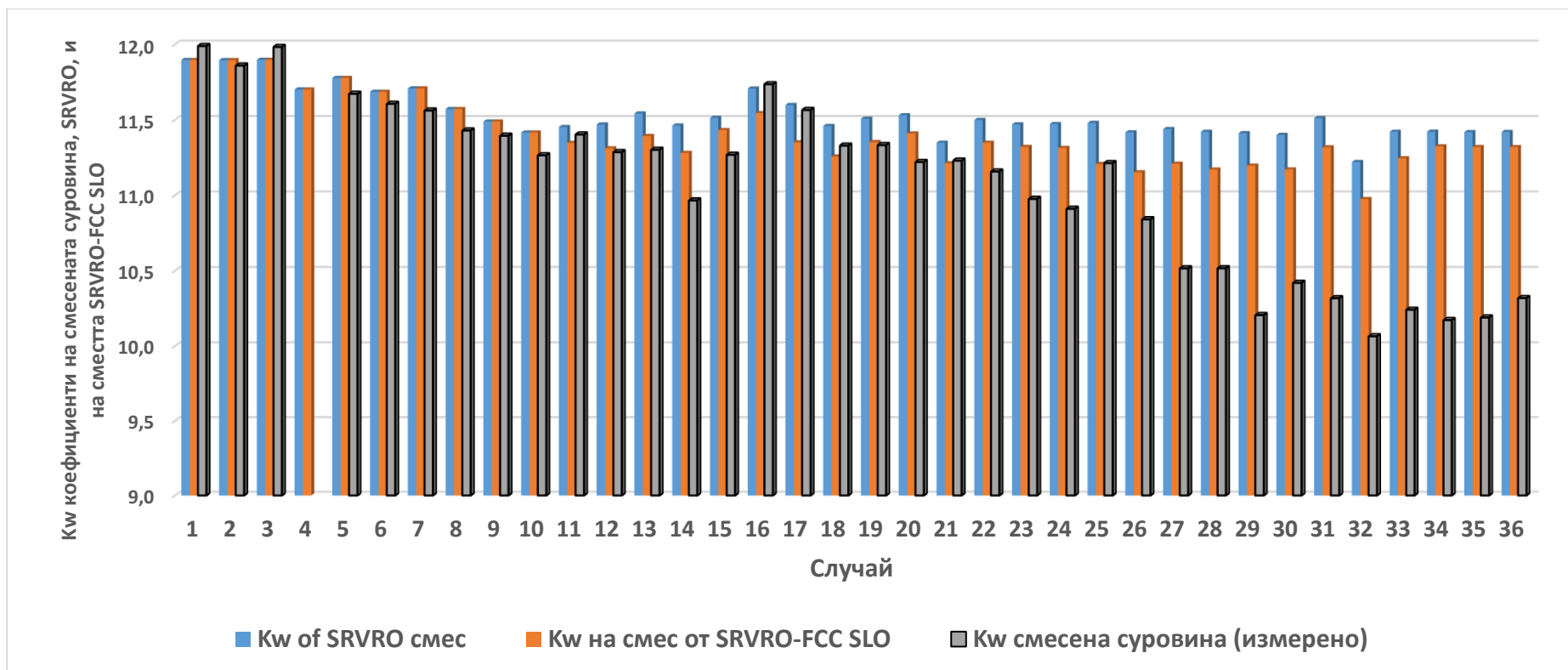
Плътноста и характеризация фактор (K_w) могат да се използват като индикатори за ароматност и водороден дефицит в тежките нефтени остатъци. Фигура 1 представя графики на връзките на плътността с K_w и съдържанието на водород в смесената суровина на H-Oil, прякодестилатния вакуумен остатък (SRVRO) и H-Oil атмосферен остатък (ATB) и неконвертирал вакуумен остатък. Тези данни показват много силна корелация между плътността, K_w и съдържанието на водород за атмосферен остатък и неконвертирал вакуумен остатък от H-Oil и по-слаба връзка за прякодестилатния вакуумен остатък и смесената суровина за H-Oil. Смесената суровина показва по-нисък наклон на намаляване на K_w с повишаване на плътността в сравнение с прякодестилатния вакуумен остатък. Добавянето на шлам от каталитичен крекинг и рецикъл от частично блендирано котелно гориво към прякодестилатния вакуумен остатък действително намалява средната температура на кипене на смесената суровина.

Таблица 1 Граници на вариране на свойствата на течните продукти от процеса H-Oil, използвани като суровини за другите процеси от нефтопреработвателната верига на ЛНБ

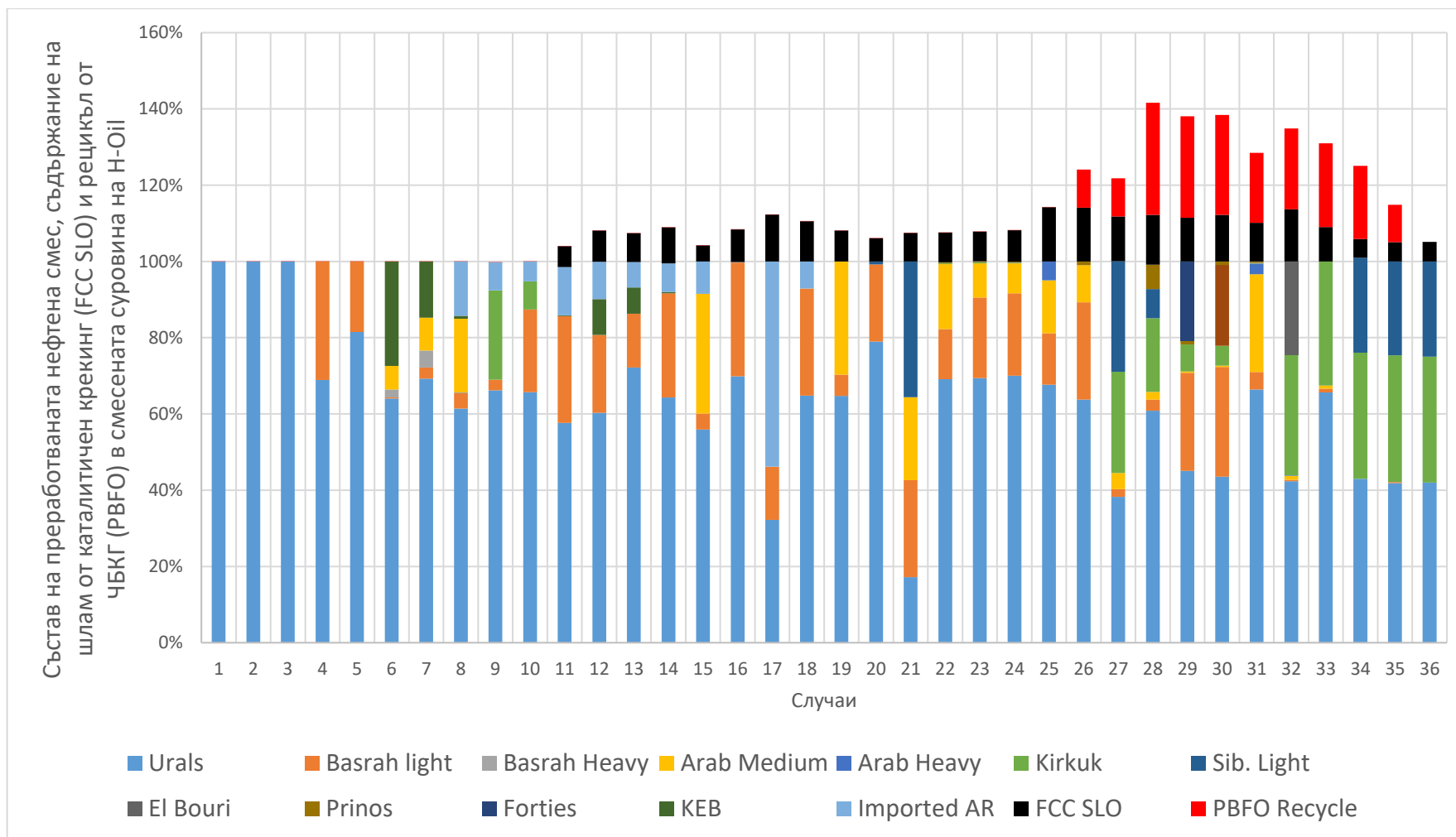
Свойства на H-Oil течни продукти	Обхват	Смесена суровина	НОБ	Дизел	АТВ	НАГО	LVGO	HVGO	VTB
Сяра, мас.%	Min	2.55	0.02	0.08	0.59	0.36	0.41	0.50	0.94
	Max	3.92	0.04	0.27	1.36	0.76	0.89	1.17	2.21
Плътност при 15°C, g/cm ³	Min	0.979	0.698	0.841	0.915	0.899	0.902	0.921	0.961
	Max	1.046	0.727	0.875	1.087	0.958	0.985	1.013	1.148
Kw-фактор	Min	10.9	12.0	11.4	10.2	11.1	10.9	10.9	10.1
	Max	11.9	12.5	12.1	12.2	11.9	11.9	12.0	12.0
Цетанов индекс	Min			38.2					
	Max			67.1					
Съдържание на водород, мас.%	Min	9.9			8.9	11	10.3	9.8	7.8
	Max	11.7			12.2	12.6	12.5	12.2	11.7
Въглерод по Конрадсон, мас.%	Min	12							17.9
	Max	23.6							45.6
C ₅ асфалтени, мас.%	Min	9.3							21.8
	Max	28.5							91
C ₇ асфалтени, мас.%	Min	7.2			2.7				12.1
	Max	26.7			17.3				67
Съдържание на азот, мас.%	Min	0.21			0.34				0.36
	Max	0.52			0.61				0.86
Съдържание на никел, ppm	Min	38							19
	Max	75							84
Съдържание на ванадий, ppm	Min	110							39
	Max	245							191
Съдържание на натрий, ppm	Min	12							7
	Max	41							95
Съдържание на желязо, ppm	Min	4							0.3
	Max	69							113
Моно-циклени арени в дизел, мас.%	Min				21.9				
	Max				37.6				
Ди-циклени арени в дизел, мас.%	Min				3.9				
	Max				10.9				
Три-циклени арени в дизел, мас.%	Min				0.7				
	Max				12.2				
Мол. маса, g/mol	Min	492			323	271	286	343	482
	Max	683			583	341	348	440	737
Съдържание на ароматен въглерод C _A , мас.%	Min					17.4	19	18.1	
	Max					36	42.5	45.4	
Среден брой на кондензираните ароматни ядра	Min	4.1			1.6	1.3	1.4	1.9	3.5
	Max	5.4			4.3	2.1	2.5	3.4	6.5



Фигура 1 Зависимости между характеристиките (Кw-характеризиращ фактор, плътност и съдържание на водород) на смесената суровина от H-Oil (Mixed feed), пряко дестилатния гудрон (SRVRO), и на H-Oil продуктите: атмосферен остатък (АТВ) и неконвертирал вакуумен остатък (VTB)



Фигура 2 Kw-характеризиращ фактор за сместа от пряко дестилатни гудрони (SRVROs), за сместа пряко дестилатен гудрон – шлам от каталитичен крекинг (SRVRO- Шлам от FCC) и за смесената суровина (mixed feed)



Фигура 3 Състав на преработваната нефтена смес в рафинерията на ЛНБ по време на изследването, и съдържание на шлам от каталитичен крекинг (FCC SLO) и рецикъл от ЧБКГ (PBFO) в смесената суровина на H-Oil

Фигура 2 представя графика на Kw на смесените прякодестилатни вакуумни остатъци, на сместа прякодестилатен вакуумен остатък – шлам от FCC и на смесената суровина за H-Oil за изследваните 36 случая. От данните на Фигура 2 е видно, че Kw фактора на смесената суровина на H-Oil постепенно намалява от случай 1 до случай 36. Kw факторът на смесените прякодестилатни вакуумни остатъци за изследваните 36 случая варират между 11,90 (Kw на суров нефт Urals, основният суров нефт за рафинерията на ЛНБ) и 11,22 (Kw от сместа от суров нефт 41% Urals/34,5% Kirkuk/24,5% El Bour; случай 32).

Както е видно от данните на Фигура 3, сумата на шлам от FCC и рецикъла на частично блендирано котелно гориво може да достигне 43% от суровината (пряко дестилатен гудрон). Като се има предвид, че той има значително по-нисък Kw (9,7 за шлам от FCC и 10,4 за частично блендираното котелно гориво), става ясно, че ефектът му върху Kw факторът върху смесената суровина за H-Oil ще бъде забележим. Чрез използването на множествена линейна регресия за изследваните 36 случая бяха получени две уравнения.

HOil mixed feed Kw=11.62-0.0253FCCSLO-0.0142Rec.

$$R=0.876, \text{ rel. av. error } =0.80\% \quad (1)$$

HOil mixed feed Kw=1.43+0.866SRVROKw-0.0206FCCSLO-0.0137Rec.

$$R=0.876, \text{ rel. av. error } =0.74\% \quad (2)$$

където,

SRVROKw = Kw на смесените пряко дестилатни гудрони, произхождащи от преработената смес от суров нефт;

FCCSLO = процент от шлам от FCC в смесената суровина на H-Oil, тегловни %;

Rec. = процент от рецикъла на частично блендирано котелно гориво в смесената суровина на H-Oil, мас.%.

Уравнения 1 и 2 показват, че за изследваните 36 случая Kw на смесената суровина на H-Oil зависи предимно от дяловете на шлам от FCC и на рецикъла на частично блендирано котелно гориво. Разбираемо е, че шлама от FCC има по-голямо отрицателно въздействие върху Kw на смесената суровина на H-Oil, отколкото тази на рецикъла, тъй като шлама от FCC има по-нисък Kw от тази на рецикъла. Влиянието на Kw на смесените пряко дестилатни гудрони върху Kw на смесената суровина на H-Oil изглежда е незначително, тъй като след включване на Kw на смесените пряко дестилатни гудрони в уравнение 1 относителната средна грешка на уравнение 2 е леко подобрена в сравнение с тази на уравнение 1 (от 0,80 на

0,74%). Връзката на смесената суровина на H-Oil с плътността на неконвертирания вакуумен остатък може да бъде изразено с уравнение 3.

$$VTB D15 = -0.178FeedKw + 3.074$$

$$R^2=0.992, \quad av. \text{ rel. error} = 0.3\% \quad (3)$$

За да се оцени влиянието на натоварването на H-Oil, температурата на реакцията на хидрокрекинг и дяловете на шлама от FCC и на рецикъла на частично блендирано котелно гориво в смесената суровина на H-Oil върху качеството на тежкия вакуумен газьол от H-Oil, изразено чрез Kw, беше извършена множествена линейна регресия на данните. Уравнение 4 показва изведената връзка.

$$HVGOKw = 24.34 + 0.000841FR - 0.03034WABT - 0.004FCCSLO - 0.01326Rec.$$

$$R=0.96, \text{ rel. av. error} = 0.68\% \quad (4)$$

където,

FR = натоварване на H-Oil, t/h;

$WABT$ = среднотегловна температура на ебулационния слой на двата реактора в инсталация H-Oil, °C;

Уравнение 4 показва, че Kw на тежкия вакуумен газьол от H-Oil се увеличава с повишаване на натоварването и намаляване на реакционната температура, шлама от FCC и съдържанието на рецикъл от частично блендирано котелно гориво в смесената суровина. Увеличаването на натоварването на H-Oil намалява времето за реакция, което от своя страна намалява реакциите на вторичен крекинг и като следствие се запазва по-голямо количеството на алифатните въглеводороди от диапазона на кипене на тежкия вакуумен газьол от H-Oil, които е известно, че имат по-висок Kw. С повишаването на температурата скоростта на реакциите на термичен крекинг нараства по-бързо от реакциите на хидриране, което от своя страна води до получаването на тежък вакуумен газьол от H-Oil с по-ниско количество запазени алифатни въглеводороди, което води до продукт с по-нисък Kw. Шламът от FCC и рецикъла на частично блендирано котелно гориво повишават ароматността на суровината и от по-ароматната суровина по време на хидрокрекинг се получава по-ароматен и с по-нисък Kw на тежкия вакуумен газьол от H-Oil. Връзката между Kw на тежкия вакуумен газьол от H-Oil и Kw на лекия вакуумен газьол от H-Oil се дава от регресионното уравнение 5.

$$LVGOKw = 0.983HVGOKw$$

$$R=0.965, \text{ av. rel. error} = 0.47\% \quad (5)$$

Връзката на Kw на лекия вакуумен газьол от H-Oil и Kw на тежкия атмосферен газьол от H-Oil (HAGO) се представя чрез регресионно уравнение 6.

$$HAGOKw = 1.011LVGOKw$$

$$R=0.970, \text{ av. rel. error} = 0.45\% \quad (6)$$

Установено е, че качеството на дизела от H-Oil, изразено чрез неговия цетанов индекс, зависи от натоварването, реакционната температура и съдържанието на шлам от FCC в смесената суровина на H-Oil. Тази зависимост е дадена в регресионното уравнение 7.

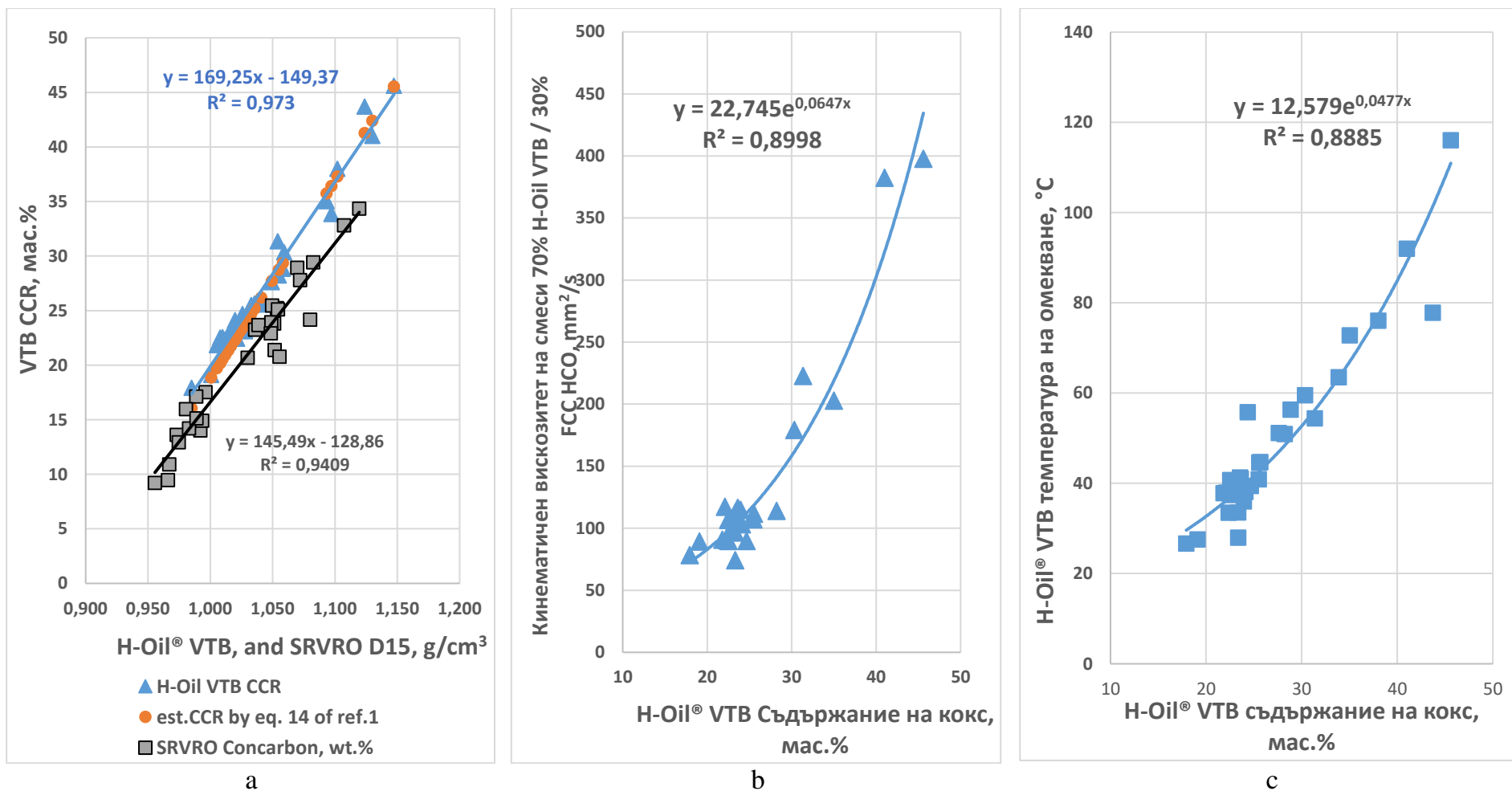
$$HOil \text{ Diesel Cetane Index} = 212.1 + 0.6645FR - 0.42254WABT -$$

$$0.28432FCC \text{ SLO}$$

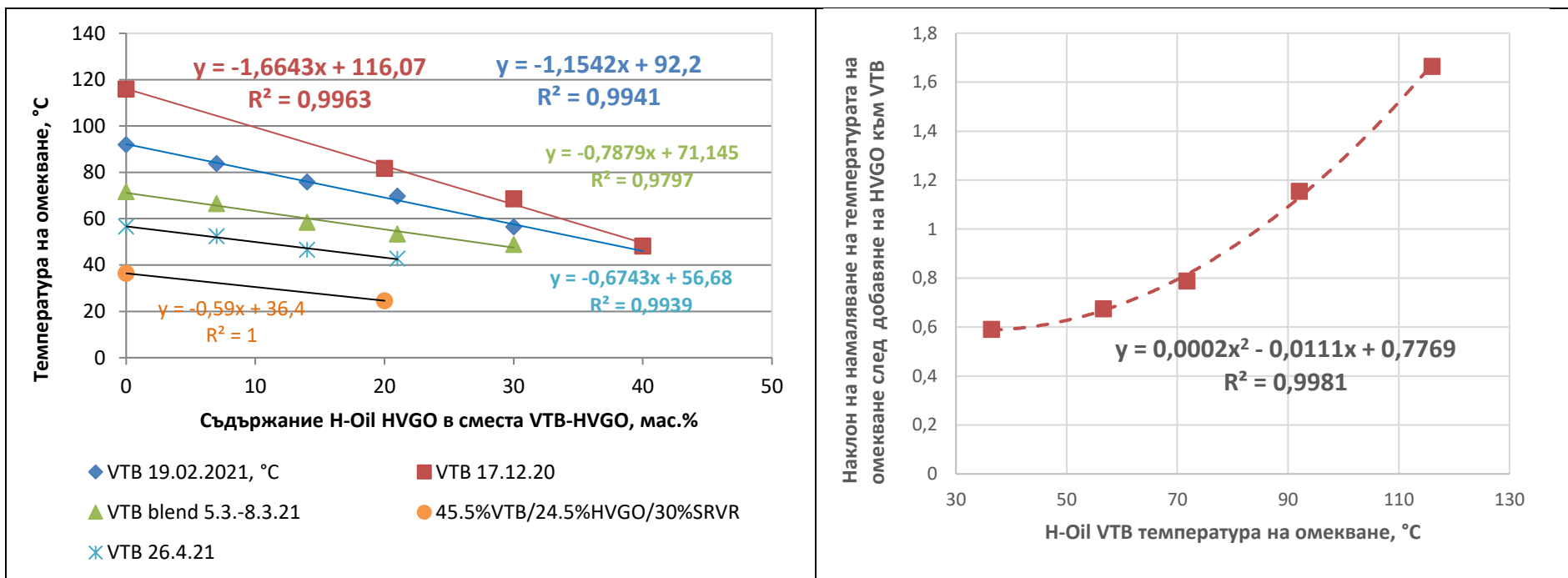
$$R=0.85, \text{ av. rel. error} = 6.7\% \quad (7)$$

От уравнение 7 е видно, че подобно на тежкия вакуумен газьол от H-Oil (уравнение 4) цетановия индекс(CI) на дизела от H-Oil се увеличава с повишаване на натоварването и намаляване на реакционната температура и съдържанието на шлам от FCC в смесената суровина на H-Oil. Зависимостта на цетановия индекс на дизела от тези променливи обаче е по-ниска от тази на тежкия вакуумен газьол от H-Oil, което може да се види от по-ниската точност на прогнозата на уравнение 7, която е десет пъти по-ниска от тази на уравнение 4. Това предполага, че други фактори, които не са включени в уравнение 7 също могат да окажат влияние на цетановия индекс на хидрокрекираната дизелова фракция. Включването на рецикл от частично блендирано котелно гориво не подобрява точността на прогнозата, което предполага, че не оказва влияние върху цетановия индекс на дизела от H-Oil. Фактът, че цетановият индекс на дизела от H-Oil намалява с повишаване на реакционната температура и удължаване на реакционното време (намаляване на натоварването на инсталация H-Oil), предполага, че дизелът може да претърпи вторични реакции на крекинг, които намаляват съдържанието на алифатни въглеводороди в дизела и увеличават съдържанието на ароматни въглеводороди. Тъй като измерването на вискозитета на пробите на неконвертирания вакуумен остатък от H-Oil, характеризиращи се с висока плътност и високо съдържание на въглерод по Конрадсон, беше трудно за извършване поради факта че те имат висока температура на топене. Затова бяха приготвени разтвори съдържащи 30% тежък каталитичен газьол от FCC с кинематичен вискозитет 11,6 mm²/s, на които разтвори беше измерен вискозитета. Фигура 4 показва графики на зависимостите на плътността, вискозитета и температура на омекване на неконвертирания вакуумен остатък от H-Oil от съдържанието на въглерод

по Конрадсон. Тези данни ясно показват, че вискозитетът и температурата на омекване на неконвертирания вакуумен остатък от H-Oil се увеличават експоненциално с повишаване на съдържанието на кокса по Конрадсон и плътността. Зависимостта между съдържанието на въглерод по Конрадсон към плътността на неконвертирания вакуумен остатък от H-Oil и за прякодестилатните вакуумни остатъци, показани на Фигура 4, показва, че при същата стойност на плътността на неконвертирания вакуумен остатък от H-Oil има по-високо съдържание на въглерод по Конрадсон. Тъй като плътността корелира с общото съдържание на ароматни структури, а съдържанието на въглерод по Конрадсон корелира с броя на кондензирани ароматни пръстени, може да се направи извода, че при същото съдържание на ароматни структури в неконвертирания вакуумен остатък от H-Oil може да съдържа по-голямо количество кондензирани ароматни пръстени. Тъй като неконвертирания вакуумен остатък от H-Oil е с по-висока плътност и по-високо съдържание на въглерод по Конрадсон и притежава по-висока температура на омекване може да се подреже края на кипене на тежкия вакуумен газьол от H-Oil във вакуумната дестилационна колона за да се намали температурата на омекване и температурата на счупване по Фрас и така да се увеличи количеството на този продукт като суровина за производство на пътен битум. В настоящия дисертационен труд, вместо да се подреже края на кипене на тежкия вакуумен газьол от H-Oil, беше проучена възможността за подобряване на температурата на омекване на по-твърдите проби от вакуумен остатък от H-Oil чрез смесването им с тежък вакуумен газьол от H-Oil. Фигура 5 показва, че температурата на омекване на неконвертирания вакуумен остатък от H-Oil линейно намалява с увеличаване на съдържанието на тежкия вакуумен газьол от H-Oil в сместа неконвертирал вакуумен остатък от H-Oil - тежък вакуумен газьол от H-Oil (Фигура 5a) и че зависимостта на наклона на намаляване на температурата на омекване на сместа неконвертирал вакуумен остатък от H-Oil - тежък вакуумен газьол от H-Oil от температурата на омекване на чистия неконвертирал вакуумен остатък от H-Oil може да бъде описана с полином от втора степен (Фигура 5b). Изведените тук корелации могат да се използват за оценка на влиянието на свойствата на суровия нефт, работните условия в инсталация „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“, добавянето на шлам от каталитичен крекинг и рецикъла от частично блендирано котелно гориво върху качеството на продуктите на H-Oil: дизел, тежък атмосферен газьол от H-Oil, лек вакуумен газьол от H-Oil, тежък вакуумен газьол от H-Oil и неконвертирал вакуумен остатък от H-Oil. Тази информация може да се използва за оценка на въздействието на свойствата на смесената суровина на H-Oil и работните условия на процеса върху действието на другите инсталации в рафинерията, които преработват продуктите от H-Oil и за намиране на параметрите, които осигуряват оптимално действие на цялата рафинерия.



Фигура 4 Зависимост на плътността, вискозитета и температурата на омекване на неконвертирания вакуумен остатък от H-Oil (H-Oil VTB) от съдържанието на кокс



a

b

Фигура 5 Промяна на температурата на омекване на неконвертирания вакуумен остатък от Н-Oil (Н-Oil VTВ) с увеличаване на съдържанието на тежък вакуумен газьол от Н-Oil (HVGO) в сместа неконвертирал вакуумен остатък от Н-Oil - тежък вакуумен газьол от Н-Oil (a), и зависимост на наклона от намалянето на температурата на омекване на сместа неконвертирал вакуумен остатък от Н-Oil - тежък вакуумен газьол от Н-Oil от температурата на омекване на чистото VTВ (b)

II. Лабораторни изследвания върху действието на различни катализатори на процеса Каталитичен крекинг върху суровина, съдържащи различно количество и качество вакуумни газьоли от процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатор.

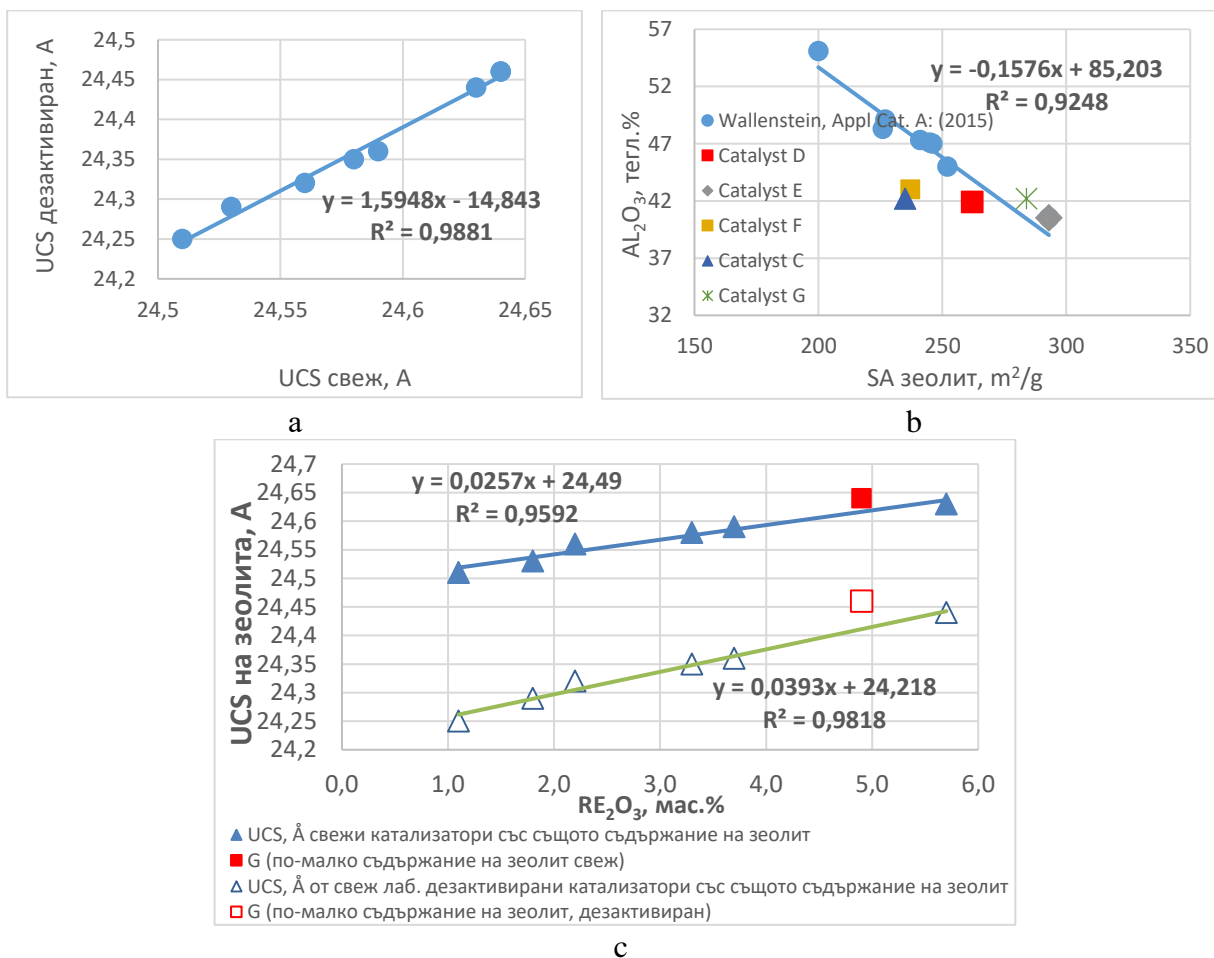
След включването в технологичната схема на процеса хидрокрекинг на вакуумен остатък H-Oil в ЛНБ, вакуумният газьол произвеждан от инсталацията от H-Oil, се преработва в инсталация FCC, заедно с хидроочистен прякодестилатен вакуумен газьол. Качеството на вакуумния газьол от H-Oil се променя като функция от твърдостта на режима, прилаган в инсталацията за хидрокрекинг на H-Oil и количеството на шлам от FCC, преработван заедно с вакуумния остатък в инсталацията за H-Oil. Влиянието на свойствата на катализатора и качеството на суровина върху конверсията и добивите на продукти в процеса на FCC са оценени с използването на FCC лабораторна инсталация *Advanced Catalytic Evaluation (ACE)*. Бяха оценени шест различни катализатора за FCC за промишлени инсталации, с които се крекираха три различни вида вакуумен газьол, съдържащи различно количество вакуумни газьол от H-Oil и променливо качество. Шестте катализатора са ултра стабилни (USY) зеолитни катализатори. Техните свойства са обобщени в Таблица 2.

Таблица 2 Свойства на катализаторите, използвани за изследване на влиянието на качеството на суровина върху ACE FCCU конверсията, добивите и свойствата на продуктите.

Свойства		Кат. В	Кат. G	Кат. С	Кат. D	Кат. E	Кат. F
Al ₂ O ₃	%	40.9	42.2	42.2	41.9	40.5	43.0
RE ₂ O ₃	%	1.9	2.5	2.9	1.6	2.3	2.6
P ₂ O ₅	%	<0.01		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Na ₂ O	%	0.3			0.36	0.36	0.27
SA	m ² /g	325	348	283	311	343	278
ZSA	m ² /g		284	235	262	293	237
MSA	m ² /g		64	48	49	50	41
Деактивиран							
SA	m ² /g	192	191	152			
ZSA	m ² /g	155	151	122			
MSA	m ² /g	37	40	30			
Запазване на SA	%	-	54.9	54			
Запазване на ZSA	%	-	53.2	52			
UCS	Å	24.28	24.28	24.30	24.28	24.31	24.32*
V	mg/kg	12	21.8	14			

За да се оцени значението на данните за катализаторите от Таблица 2 са подготвени графики, разглеждащи размера на елементарната клетка на зеолита (UCS) със съдържанието на рядко земни елементи (RE₂O₃) на катализатора и съдържанието на Al₂O₃ в катализатора с повърхността на зеолита и са показани на Фигура 6. Данните от Фигура 6 показват наличието на линейна зависимост

между UCS на зеолита и съдържанието на RE_2O_3 на катализатора (Фигура 6с), като с по-голям наклон са лабораторно дезактивирани катализатори (наклон = 0.0393) от този на пробите със свеж катализатор (наклон = 0.0257). Причината за по-големия наклон на пробите на дезактивирания от свежия катализатор може да се обясни със стабилизиращия ефект на RE_2O_3 върху деалуминирането на кристалната решетка на зеолита. Увеличеното съдържание на RE_2O_3 води до по-малко деалуминиране на FCC катализаторите. По-голямата UCS, води до по-висока активност на катализатора. Данните от Фигура 6б показват, че катализаторите С и F се отклоняват от регресионната линия, установена, докато катализаторите В и D се намират на регресионната линия на фигура 6б.



Фигура 6 Зависимост между UCS на зеолита на свеж и лабораторно дезактивирани FCC катализатори съдържанието на RE_2O_3 и на съдържание Al_2O_3 към специфична повърхност на зеолита.

От тези данни може да се очаква подобно поведение на катализаторите С и F в процеса на FCC. Изведеното уравнение за връзката между съдържанието на RE_2O_3 на катализатора и размера на зеолитната елементарна клетка за дезактивирани FCC катализатори, показано на Фигура 6с, беше използвано за оценка на UCS на дезактивирани лабораторни катализатори D, E и F. UCS на катализатора F (24.32Å) съвпада с този на равновесния катализатор по време на

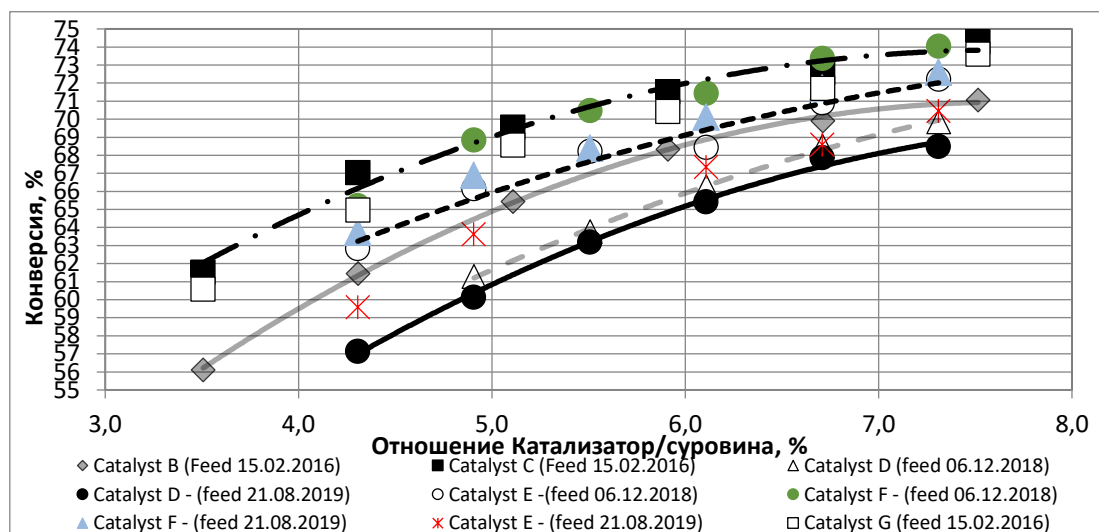
използването на катализатора С в промишлената инсталация за FCC на ЛНБ. Това може да предполага подобно поведение на катализаторите С и F по време на каталитичен крекинг на суровина от вакуумен газьол. Фигура 7 представя графики за зависимостта на конверсията от съотношението катализатор / суровина (СТО) за изследваните шест катализатора, използвани за крекиране на трите различни суровини за FCC от 15.02.2016г, 06.12.2018г и 21.08.2019г., чийто свойства са представени в Таблица 3. От тези данни е видно, че катализаторът С със суровина от 15.02.2016 г. демонстрира почти същата активност като тази на катализатора F със суровина от 06.12.2018 г. Предполаганото сходство в поведението на катализаторите С и F въз основа на подобното съдържание на рядко земни елементи, площ на зеолита и матрицата (вж. Таблица 2), предполага подобно съдържание на зеолит и може да се очаква сходен състав на суровините от 15.02.2016 г. и 06.12.2018 г.

Таблица 3 Свойства на суровините за FCC, подложени на крекинг в лабораторната инсталация FCC ACE

Свойства на суровина за FCC	Суровина 15.02.2016 г.	Суровина 06.12.2018 г.	Суровина 21.08.2019 г.
D _{15°C} , g/cm ³	0.9087	0.9101	0.916
Сяра, %	0.38085	0.294	0.2691
Азот, %			
Базичен N, ppm		414	393
Кокс по Конрадсон, %		0.08	0.24
НК	282	291	287
5% мас.	328	350	353.4
10% мас.	350	369	371
50%мас.	433.6	436	443.8
90% мас.	518.4	514	529.2
95% мас.	540.2	533	555.6
КК	606.6	588	
Кw-фактор	11.9	11.9	11.9
Съдържание на H, %	12.4	12.4	12.2
% VGO от H-Oil в суровината на FCC	32	22	20
Плътност на VGO от H-Oil при 15°C, g/cm ³	0.920	0.956	0.965
FCCU конверсия, мас.% (T90%=172°C)	76.3	75.2	74.0
ACE конверсия при СТО 7.5 мас./мас.	71.3	70.0	68.6
ACE Δ кокс, мас.%	0.35	0.30	0.32

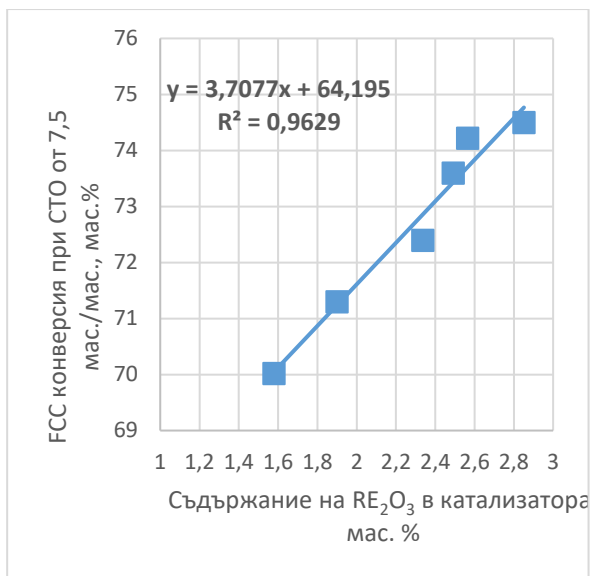
Ако разгледаме данните от Таблица 3 можем да видим, че и двете суровини от 15.02.2016 г. и от 06.12.2018 г. имат един и същ Kw-характеристичен фактор (11.9), както и едно и също съдържание на водород (12.4%). Δ коксът на катализатор С със суровина от 15.02.2016 г. е 0.49% спрямо 0.46% на катализатор F със суровина от 06.12.2018г. Границите на възпроизводимост за този случай са 0.07%. Следователно разликата от 0.03% не може да се счита за

значима. Въз основа на тези лабораторни АСЕ резултати може да се направи заключение, че и двете суровини от 15.02.2016г. и 06.12.2018 г. са подобни и катализаторите С и F също са подобни.

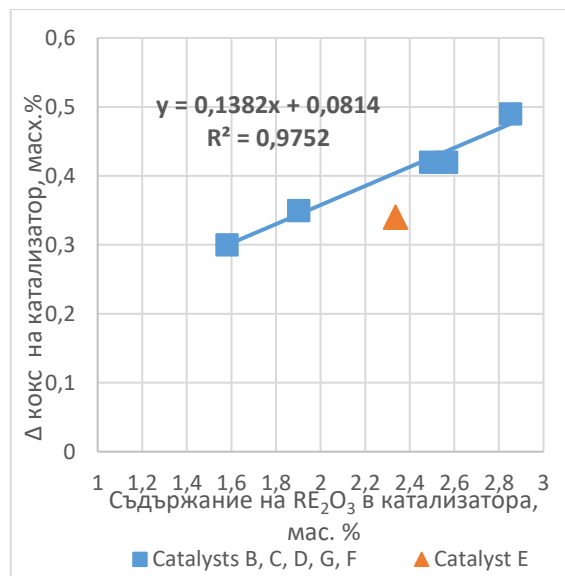


Фигура 7 Зависимост на конверсията от отношението катализатор / суровина за изследваните катализатори, използвани за крекинг на трите различни FCC суровини

Беше извършена оценка на зависимостта на активността на катализатора с RE_2O_3 чрез сравняване на конверсиите, получени по време на крекинг на суровини от 15.02.2016 г. или 06.12.2018 г. при отношението катализатор / суровина от 7.5 мас./мас. Това отношението катализатор / суровина беше избрано като средното отношението катализатор / суровина, при което работи промишлената инсталация в ЛНБ. От данните на Фигура 8а се вижда, че активността на изследваните шест катализатора за промишлени инсталации корелира със съдържанието на RE_2O_3 на катализатора. Данните на Фигура 8в показват, че Δ коксът на катализатора от своя страна също корелира със съдържанието на RE_2O_3 . Катализатор Е показва известно отклонение от регресионната линия за зависимостта на Δ кокса от съдържанието на RE_2O_3 . Тези данни предполагат, че съдържанието на RE_2O_3 в катализаторите за промишлени цели контролира активността и селективността им на кокс. Фигури 9-11 представят графики на кривите на селективност на добивите на: сух газ, LPG, бензин, лек каталитичен газьол, тежък каталитичен газьол и кокс като функция на конверсията. От данните на Фигура 9 е видно, че най-малко селективния към производството на сух газ е катализатор F, докато най-селективния е катализатор B. Най-селективният катализатор към производството на LPG е катализатор D, докато най-малко селективни са катализатори C и F.

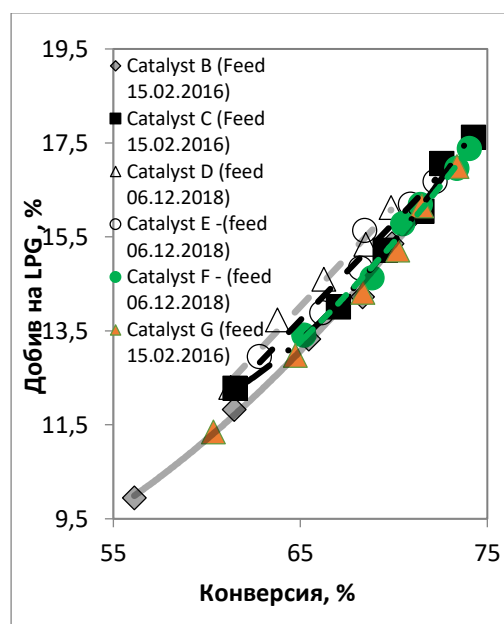
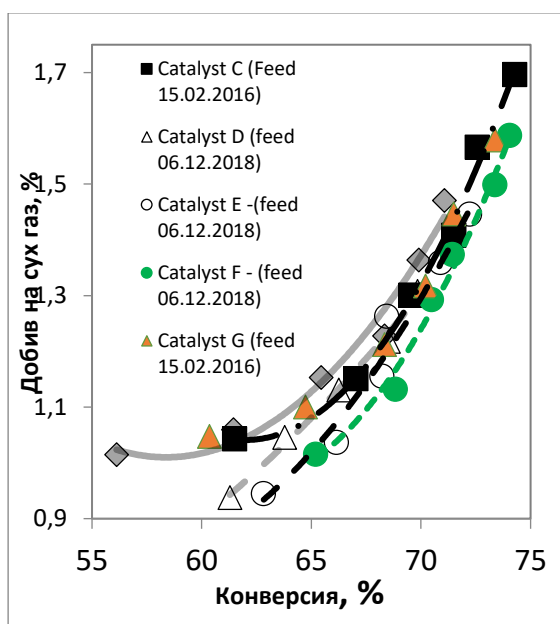


а

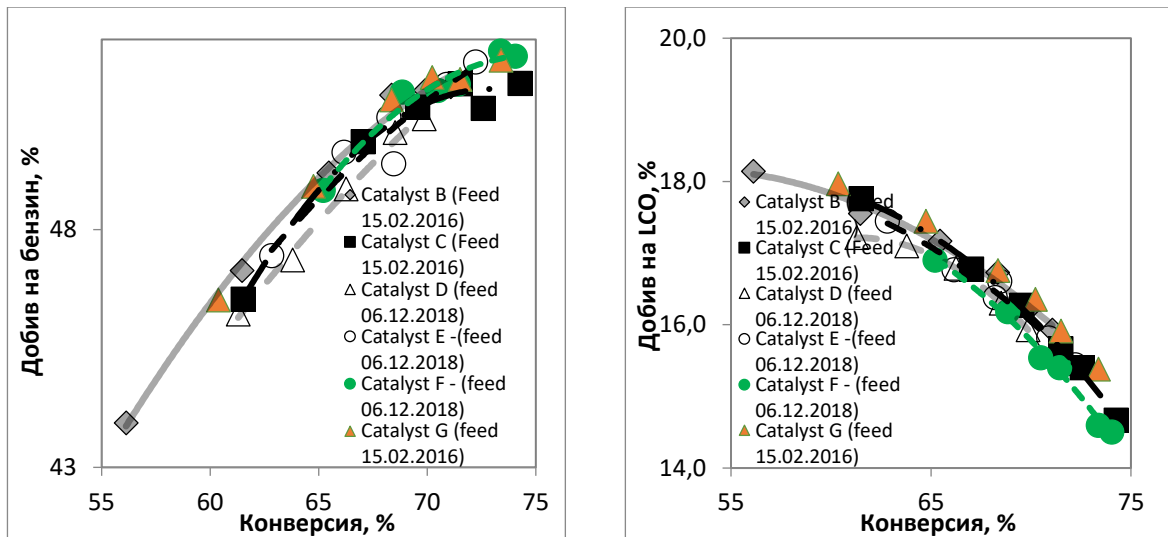


б

Фигура 8 Зависимост на конверсията на суровините от 06.12.2018 (15.02.2016) при отношението катализатор / суровина (СТО)=7,5 мас./мас. и на Δ кокс на катализатора върху съдържанието на RE₂O₃ на изследваните шест катализатора.

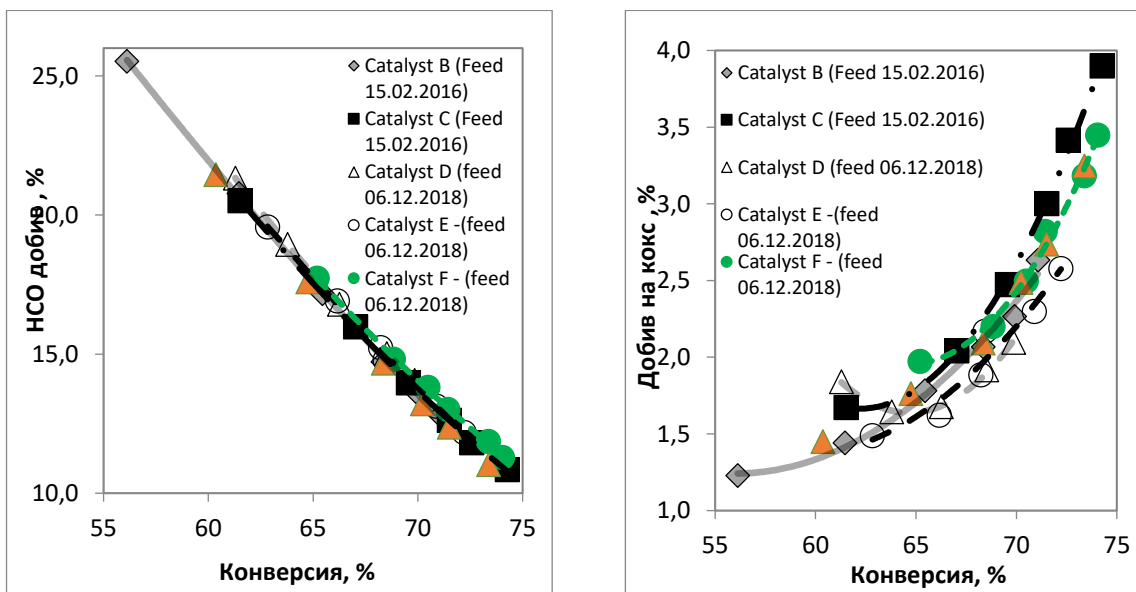


Фигура 9 АСЕ Добиви на сух газ и LPG като функция на конверсията за шестте изследвани катализатора.

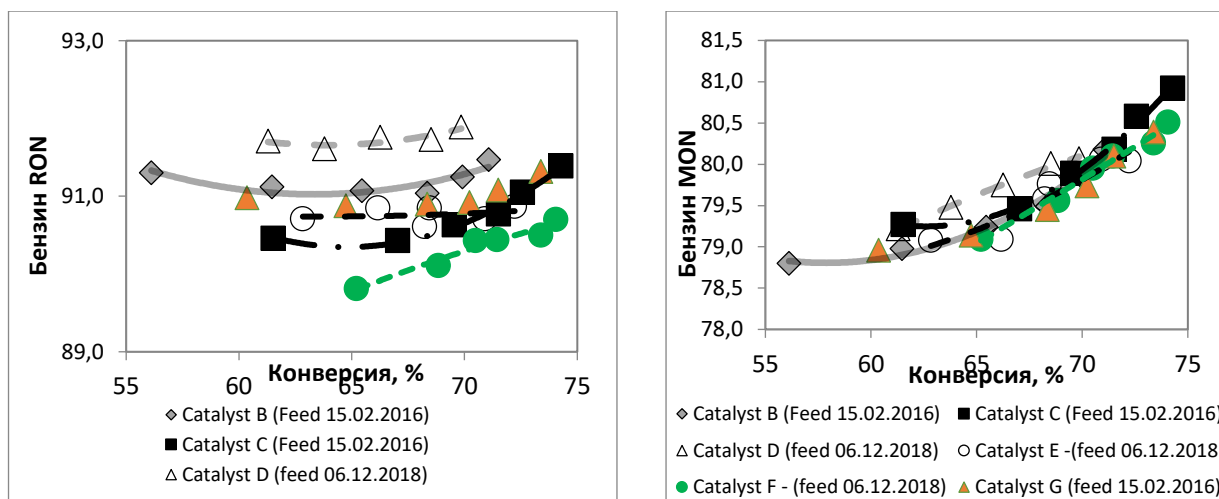


Фигура 10 АСЕ добиви на бензин и лек каталитичен газьол като функция на конверсията за шестте изследвани катализатора.

Данните на Фигура 10 показват, че най-селективния катализатор към производството на бензин е катализатор F, докато най-малко селективния е катализатор D. Най-селективния катализатор към производството на лек каталитичен газьол е катализатор G, докато най-малко селективния е катализатор F. По отношение на активността на крекирането на дънните продукти, както е видно от Фигура 11, най-активния е катализатор G, докато катализатор F е най-малко активния и предоставя по-висок добив на тежък каталитичен газьол. Данните на Фигура 11 също показват, че катализаторът C е най-селективния по кокс катализатор, докато катализаторите D и E са най-малко селективните по кокс.



Фигура 11 АСЕ добив на тежък каталитичен газьол и кокс като функция на конверсията за шестте изследвани катализатора.



Фигура 12 Бензин RON и MON като функция от конверсията за шестте изследвани катализатори.

Фигура 12 показва графики на RON и MON на бензина като функции на конверсията за шестте изследвани катализатора. От тях се вижда, че Катализатор D осигурява получаването на бензин с най-високото RON, докато бензинът от Катализатор F осигурява най-ниското RON. По отношение на MON на бензина, няма значителна разлика между представянето на изследваните катализатори.

Таблица 4 Конверсия, добив и качество на продуктите за шестте изследвани катализатора при СТО от 7,5 при крекиране на суровините от 15.02.2016 г. и 06.12.2018 г.

Добив и свойства	Катализатор В	Катализатор С	Катализатор D	Катализатор E	Катализатор F	Катализатор G
Конверсия . мас. %	71.3	74.5	70,0	72.4	74.2	73.6
Суша газ . мас. %	1.5	1.7	1.3	1.4	1.6	1.6
C3 , мас. %	5.1	5.8	5.2	5.5	5.8	5.5
C4 , мас. %	10.8	11.8	10.9	11.2	11.6	11.5
CN, мас. %	51.0	51.1	50.3	51.5	51.6	51.6
LCO, мас. %	15.9	14.7	15.9	15.4	14.5	15.4
HCO, мас. %	12.8	10.8	14.1	12.2	11.3	11.0
Кокс , мас. %	2.6	3.9	2.1	2.6	3.4	3.2
LPG на . , мас. %	68.1	60.7	69.3	64.5	60.2	65.6
CN на , мас. %	24.1	19.0	25.2	20.1	18.0	22.2
CN nPf , мас. %	3.2	3.1	3.2	3.3	3.3	3.3
CN iPf , мас. %	31.7	35.1	30.3	34.0	36.3	33.3
CN N f, мас. %	9.0	8.1	9.4	8.8	8.3	8.7
CN. Ar , мас. %	32.0	34.6	32.0	33.8	34.2	32.5
GC- RON	91.5	91.4	91.9	90.9	90.7	91.3
GC- MON	80.2	80.9	80.1	80.0	80.5	80.4

Забележка: CN = крекинг бензин; LPG = втечен нефтен газ (C3+C4 въгледороди); Of = олефини; nPf = нормални парафини; iPf = изо-парафини; Nph = нафтени; Ar = ароматни съединения; RON =

изследователско октаново число на бензина, оценено на базата на газов хроматографски анализ на бензин и използването на октанов модел; MON = изследване на октаново число на бензина, изчислено въз основа на газов хроматографски анализ на бензин и използването на октанов модел

Беше сравнено действието на всичките шест изследвани катализатора при еднакво отношение катализатор / суровина от 7.5 мас./мас. Тази стойност на отношението катализатор / суровина е най-представителната за промишлената инсталация за FCC. Таблица 4 представя данни за конверсията, добивите на продукти и свойствата, получени от шестте катализатора при отношение катализатор / суровина от 7.5 мас./мас. по време на крекиране на суровините от 15.02.2016 г. и 06.12.2018 г. За по-добро проследяване на влиянието между различните добиви, свойствата на продукта и съдържанието на RE_2O_3 на катализатора е съставена корелационна матрица и е представена като Таблица 5. Въз основа на данните в Таблица 5 може да се твърди, че съдържанието на RE_2O_3 в катализатора контролира активността на катализатора ($R=0.98$), олефинността на LPG и бензина (съответно $R=-0.96$ и -0.94), съдържанието на нафтени ($R=-0.98$) и съдържанието на ароматни съединения ($R=0.97$) в бензина. Съдържанието на RE_2O_3 в катализатора не въздейства върху RON ($R=0.64$, което е по-ниско от 0.75, означаващо липса на статистически значима връзка) и въздейства слабо върху MON ($R=0.81$). Зависимостта на съдържанието на RE_2O_3 от кокса е средно статистически значима връзка ($R=0.93$), което се дължи на отклонението на селективността на Катализатор Е по отношение на кокса, както е показано на Фигура 8b.

Таблица 5 Корелационна матрица конверсия, добив и качество на продуктите за шестте изследвани катализатора при CTO от 7,5. и катализатор RE_2O_3

	Конв.	C2	C3	C4	CN	LCO	HCO	Coke	LPG		CN	CN	CN	CN.	RON	MON	RE2O3
									Of	CN Of	nPf	iPf	Nph	Ar			
Конв.	1.00																
C2	0.94	1.00															
C3	0.94	0.81	1.00														
C4	0.95	0.89	0.98	1.00													
CN	0.72	0.56	0.60	0.52	1.00												
LCO	-0.96	-0.85	-0.98	-0.96	-0.64	1.00											
HCO	-0.99	-0.96	-0.88	-0.91	-0.74	0.91	1.00										
Coke	0.95	0.99	0.87	0.93	0.51	-0.90	-0.95	1.00									
LPG Of	-0.99	-0.88	-0.97	-0.96	-0.73	0.99	0.95	-0.91	1.00								
CN Of	-0.95	-0.79	-0.94	-0.90	-0.83	0.94	0.92	-0.81	0.98	1.00							
CN nPf	0.16	-0.07	0.09	-0.05	0.78	-0.09	-0.18	-0.13	-0.19	-0.39	1.00						
CN iPf	0.96	0.83	0.93	0.89	0.85	-0.95	-0.94	0.84	-0.98	-0.99	0.38	1.00					
CN NF	-0.99	-0.97	-0.91	-0.94	-0.67	0.94	0.99	-0.98	0.97	0.91	-0.08	-0.93	1.00				
CN. Ar	0.94	0.82	0.96	0.95	0.70	-0.93	-0.92	0.84	-0.96	-0.97	0.23	0.94	-0.92	1.00			
RON	-0.68	-0.46	-0.61	-0.50	-0.98	0.64	0.67	-0.44	0.71	0.83	-0.81	-0.84	0.61	-0.68	1.00		
MON	0.83	0.92	0.79	0.88	0.22	-0.81	-0.81	0.95	-0.78	-0.63	-0.42	0.66	-0.87	0.72	-0.15	1.00	
RE_2O_3	0.98	0.93	0.92	0.95	0.70	-0.91	-0.99	0.93	-0.96	-0.94	0.17	0.93	-0.98	0.97	-0.64	0.81	1.00

Забележка: CN = крекинг бензин; LPG = втечен нефтен газ (C3+C4 въглеводороди); Ha = олефини (алкени); nPf = нормални парафини (алкани); iPf = изо-парафини (алкани); Nph = нафтени (цикло -алкани); Ar = аромати (арени)

Това е свидетелство, че съдържанието на RE_2O_3 не е единственото свойство на катализатора, което контролира неговото поведение по време на каталитичния крекинг на вакуумен газьол. Трите суровини на FCC, използвани в това изследване, се различават по свойствата си, както може да се види от данните в Таблица 3. Те съдържат различно количество вакуумен газьол от H-Oil, различна е плътността на вакуумния газьол от H-Oil, която е индикатор за съдържанието на ароматни съединения във вакуумния газьол. Конверсията постигната в промишлената инсталация за FCC по време на преработката на тези три суровини от вакуумни газьоли за FCC, намалява в реда суровина от 15.02.2016 г. (76.3%) > суровина от 06.12.2018 г. (75.2%) > суровина от 21.08.2019г. (74.0%). Плътността на тези три вакуумни газьола следва същата тенденция, както може да се види от данните в Таблица 3. Въз основа на тези данни може да се очаква, че при ACE теста крекируемостта на суровина трябва да следва същата тенденция като тази, която се наблюдава в промишлената инсталация за FCC. Всъщност такъв е случаят със суровините от 06.12.2018 и 21.08.2019 с трите катализатора D, E и F. Данните на Фигура 7 ясно показват, че суровина от 21.08.2019 е най-малко крекируема и показва по-ниска конверсия от суровината от 06.12.2018 с трите катализатора D, E, и F. Катализатор D, показва по-ниска зависимост на действието на катализатора от качеството на суровината. Както се вижда от данните на Фигура 7, конверсията на двете суровини от 06.12.2018 и 21.08.2019 за катализатор D е почти еднаква при СТО по-високо от 6.5 мас./мас. Това е потвърждение на твърдението, че действието на катализатора зависи от суровините.

III. Изследване и оценка влиянието на структурата на преработваните в рафинерията на „Лукойл Нефтохим Бургас“ различни типове нефт, свойствата на катализаторите и свойствата на вакуумните газьоли от процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатор върху действието на промишлената инсталация за каталитичен крекинг.

Като беше показано в изследванията, проведени досега, че ефективността на H-Oil зависи от типовете преработвани нефт, се проведе изследване с оценка на въздействието на различните типове нефт, преработвани в рафинерията на ЛНБ, свойствата на суровината и свойствата на катализатора върху действието на промишлената инсталация за каталитичен крекинг.

В Таблица 5 са представени данни за свойствата на суровия нефт: плътност, съдържание на сяра, както и данни характеризиращи фракциите на вакуумния газьол, извлечени от преработените 16 вида суров нефт и един вносен атмосферен остатък (AR). За да се изследва наличието на зависимости между различните изследвани свойства е съставена корелационна матрица. Тя е представена в Таблица 7. Данните в Таблица 7 показват, че плътността на суровия нефт корелира статистически значимо слабо с добива на фракцията на

вакуумния газьол (360-540°C) ($R=0.76$) и статистически значимо с T_{50} на вакуумния газьол ($R=0.89$). Това предполага, че по-тежките видове суров нефт притежават вакуумни газьоли, които имат по-висока средна температура на кипене. Сярата на суровия нефт корелира средно статистически силно с плътността на вакуумния газьол ($R=0.85$) и със съдържанието на сяра в вакуумния газьол ($R=0.94$). Също така корелира статистически слабо с крекируемостта на вакуумния газьол. Това предполага, че високо сернистите типове нефт притежават не само по-ароматни вакуумни остатъци, но също и по-ароматни и по-малко крекируеми вакуумни газьоли. Разликата в крекируемостта на вакуумните газьоли извлечени от 16-те вида суров нефт, преработвани в ЛНБ и вносния атмосферен остатък варира между 68.5 и 77.7 %, както се вижда от данните в Таблица 6. Това е показател, че качеството на преработваните вакуумни газьоли, произхождащи от различните видове суров нефт в ЛНБ е варирано в много широк диапазон. Въпреки това качеството на вакуумните газьоли получени от различните видовете суров нефт смесен в съотношения варира в много тесен диапазон. Таблица 8 обобщава работните условия, конверсията и добивите на продукти в промишлената инсталация за FCC при преработването на смесени вакуумни газьоли с произход от 17-те различни вида суров нефт в ЛНБ. Работните условия по отношение на производителността (натоварване по суровина) и ROT са сравнително постоянни. Въпреки това, зависимите променливи: температурите в плътния слой на регенератора са варирали между 677°C и 696°C, а отношението катализатор / суровина е варирано между 6.7 и 8.3 със средна стойност 7.5 мас./мас. Причината за тази промяна за изследваните 24 случая може да се дължи на по-високата селективност по Δ кокс на Катализатор С. По време на работата на промишлената инсталация за FCC в ЛНБ с Катализатор С температурите на регенератора са надхвърлили металургичната граница, определена за конструкцията на регенераторния съд. Беше установено, че причината за това е повишената му селективност към Δ -кокс. Данните в Таблица 8 показват, че конверсията на промишлената инсталация е варирано между 71.6% и 76.6%. Активността на равновесния катализатор (E-cat) е варирано между 69.9 и 75.0%. За да се проучи кой от факторите: крекируемост на пряко дестилатния вакуумен газьол, действието на E-cat и отношението катализатор / суровина оказва влияние върху конверсията и добивите на продукти от промишлената инсталация за FCC в ЛНБ, с данните от Таблица 8 беше съставена корелационна матрица. Тя е представена като Таблица 9. Данните в Таблица 9 показват отсъствие на връзка между крекируемостта на смесените пряко дестилатни вакуумни газьоли с конверсията и добива на продукта. Активността на равновесния катализатор показва също отсъствие на връзка с конверсията и добивите на продукта. Отношението катализатор / суровина не показва корелация с конверсията, добивите на продуктите и показва връзка ($R=0.93$) с Δ кокса.

Таблица 6 Плътност, съдържание на сяра в различните видове суров нефт и свойствата на техните VGO фракции, преработвани в ЛНБ по време на това изследване.

	Уралски	Арабски среден	Басра лек	Киркук	СРС	Ремура	Азерски лек	South Green Саунон	Арабски лек	Prinos	LSCO	Вносен AR	Ирански тежък	Басра тежък	Кувейтски смес за износ	Арабски тежък	Val'Dagri
Нефт $d_{15^{\circ}\text{C}}$, g/cm ³	0.8765	0.8675	0.885	0.876	0.7971	0.865	0.848	0.883	0.858	0.875	0.8524	0.959	0.8818	0.9047	0.8763	0.887	0.8321
Сяра в нефта, %	1.41	2.44	3.08	2.91	0.59	0.75	0.2	2.26	1.89	3.4	0.6	2.16	2.27	3.86	2.64	2.87	1.97
360-540°C, мас.% от нефта	28.4	22.9	24.0	23.2	17.8	26.0	26.6	24.3	23.9	25.8	26.7	34.1	24.8	24.0	24.2	24.0	21.2
$d_{15^{\circ}\text{C}}$ VGO, g/cm ³	0.909	0.921	0.929	0.928	0.890	0.909	0.901	0.927	0.918	0.943	0.909	0.910	0.925	0.941	0.920	0.924	0.938
Сяра VGO, %	1.60	2.9	3.5	3.2	1.2	1.0	0.2	2.2	2.5	4.0	0.8	1.6	2.3	3.7	2.9	2.8	3.1
Азот VGO, %	0.11	0.08	0.10	0.13	0.08	0.15	0.11	0.09	0.08	0.11	0.13	0.11	0.12	0.08	0.08	0.07	0.07
Наситени съединения VGO, мас.%	56.5	51.5	48.3	48.7	65.4	56.5	60.4	49.2	52.7	43.0	56.4	56.2	50.1	43.9	52.0	50.3	44.7
Моноядрени ароматни съединения VGO, мас.%	18.1	19.1	19.6	19.5	15.7	18.1	17.1	19.5	18.9	20.1	18.1	18.1	19.2	19.8	19.0	19.4	20.2
Полиядрени ароматни съединения VGO, мас.%	25.4	29.4	32.1	31.8	18.8	25.4	22.5	31.4	28.4	36.8	25.5	25.7	30.7	36.3	29.0	30.3	35.1
T _{50%} VGO, °C	454	455	455	453	444	455	448	459	457	450	450	470	460	459	457	453	446
VGO Водород, мас.%	12.4	12.1	11.9	11.9	12.9	12.4	12.6	12.0	12.2	11.5	12.4	12.4	12.0	11.6	12.1	12.0	11.6
С _A , мас.%	17.1	20.5	22.8	22.7	12.2	17.1	15.1	21.9	19.5	27.3	17.5	16.1	21.2	26.1	20.0	21.4	26.1
MW, g/mol	383	380	376	374	376	385	378	383	384	364	377	408	386	377	383	376	360
Коефициент на крекируемост	75.1	73.2	71.6	71.8	77.7	75.1	76.3	72.1	73.7	68.5	75.0	75.2	72.5	69.1	73.4	72.6	69.6

*С_A - съдържание на ароматен въглерод; коефициентът на крекируемост, съдържанието на ароматни въглеродни и водород.

Таблица 7 Корелационна матрица за свойствата на суровия нефт и свойствата на вакуумния газьол

	<i>d₁₅ Нефт</i>	Сяра в нефта	360- 540°C	VGO <i>d₁₅</i>	VGO <i>sul</i>	VGO N	Нас.	MNA	PNA	VGO T50	H	CA	MW	Крекеруемост	
d ₁₅ Нефт	1.00														
Сяра в нефта.	0.53	1.00													
360-540°C	0.76	-0.05	1.00												
VGO d ₁₅	0.33	0.85	-0.10	1.00											
VGO sul	0.25	0.94	-0.29	0.88	1.00										
VGO N	0.13	-0.38	0.46	-0.26	-0.46	1.00									
Нас.	-0.34	-0.85	0.08	-1.00	-0.88	0.25	1.00								
MNA	0.40	0.81	-0.01	0.97	0.83	-0.20	-	0.98	1.00						
PNA	0.33	0.85	-0.10	1.00	0.88	-0.26	-	1.00	0.97	1.00					
VGO T50	0.89	0.38	0.66	0.16	0.11	0.10	-	0.17	0.24	0.15	1.00				
H	-0.30	-0.84	0.12	-1.00	-0.88	0.26	-	1.00	-0.96	1.00	-0.12	1.00			
CA	0.23	0.81	-0.17	0.99	0.88	-0.27	-	0.99	0.95	0.99	0.04	1.00	1.00		
MW	0.63	-0.15	0.66	-0.44	-0.41	0.24	-	0.42	-0.34	0.44	0.82	0.47	0.54	1.00	
Крекеруемост	-0.25	-0.83	0.16	-0.99	-0.88	0.28	-	0.99	-0.93	0.99	-0.07	1.00	1.00	0.51	1.00

Таблица 8 Работни условия FCCU на LNB, конверсия и добив на продукти по време на преработката на смесени VGO, произхождащи от 17 различни суровини.

Период	Наго-варване, t/h	ROT, °C	CFT, °C	TRG плътен, °C	TRG разреден, °C	СТО, мас./мас.	Δ Кокс, %	TOS, s	C2 -	C3	C4	CN	LCO	HCO	Шлам	Кокс	Конв. %	Креке-руемост	E-Cat MA, %	Използван катализатор
13÷15.02.2019г	244	537	319	695	710	6.8	0,63	2.4	3.9	6.9	11.3	50.1	7.2	9.6	6.5	4.3	76.6	73.8	74.6	Катализатор С
16÷18.02.2019г	240	537	321	696	710	6.8	0,64	2.4	3.9	6.8	11.3	49.6	8.0	9.5	6.4	4.3	76.1	73.9	74.6	Катализатор С
23÷26.02.2019г	240	536	326	695	709	6.7	0,64	2.4	3.8	6.8	11.3	49.7	7.9	9.8	6.3	4.3	76.0	74.1	75.0	Катализатор С
01÷03.04.2019г	239	539	321	688	703	7.5	0,59	2.2	3.8	6.9	11.3	48.0	8.3	10.5	6.6	4.4	74.5	74.2	74.5	Катализатор С Р
16÷18.04.2019г	234	539	323	686	702	7.5	0,59	2.3	3.89	7.1	11.6	48.4	8.2	10.1	6.2	4.4	75.5	73.6	74.4	Катализатори С + D
19.4.2019 г	202	539	317	682	700	7.9	0,57	2.5	4.02	7.2	11.9	48.2	8.5	8.3	7.2	4.5	76.0	73.6	74.4	Катализатори С + D
19÷20.05.2019г	234	537	321	677	696	8.3	0,55	2.4	3,99	7.3	12.4	48.0	9.1	8.0	6.5	4.6	76.4	75.5	74.5	Катализатори С + D
10.06.2019 г	241	539	322	685	701	7.9	0,58	2.3	4.19	7.2	11.8	47.3	8.8	8.7	7.6	4.5	75.0		74.4	Катализатори С + D
11÷12.06.2019г	240	539	321	684	699	8.0	0,57	2.3	4.13	7.3	11.9	47.4	8.8	9.1	6.8	4.6	75.3	74.3	74.4	Катализатори С + D
07÷09.07.2019г	240	539	317	689	703	7.8	0,59	2.3	4.19	7.2	11.4	46.7	9.5	8.7	7.7	4.5	74.1	75.3	72.7	Катализатори С + D
10÷13.07.2019г	240	539	316	690	704	7.7	0,59	2.3	4.16	7.1	11.3	47.0	9.0	8.7	8.1	4.5	74.2	74.8	72.7	Nadius 865 P + Nadius 975P
16 ÷ 21.09.2019г	241	539	313	684	700	8.2	0,57	2.3	4.23	7.7	12.0	46.1	9.2	7.5	8.6	4.6	74.7	75.5	72.8	Катализатор D
26.09÷02.10.2019г	236	538	316	686	701	7.8	0,59	2.4	4.28	7.6	12.0	46.2	9.2	7.4	8.5	4.6	74.8	74.9	72.5	Катализатор D
02÷08.11.2019г	238	539	326	690	705	7.6	0,60	2.3	4.34	7.4	12.0	46.1	8.6	9.2	7.7	4.5	74.5	74.5	72.7	Катализатор D
25÷27.11.2019г	231	539	328	681	699	7.9	0,56	2.5	4.20	8.0	12.4	44.7	9.7	7.6	8.8	4.4	73.9	74.5	73.6	Катализатор D
28÷30.11.2019г	230	537	329	682	699	7.7	0,57	2.5	4.02	7.9	12.4	44.7	9.8	7.5	9.3	4.4	73.4	74.0	73.2	Катализатор D
17÷20.12.2019г	232	538	322	690	705	7.3	0,61	2.5	4.41	7.6	12.1	45.5	8.6	8.5	8.8	4.4	74.1	75.0	71.1	Катализатор D
1.1.2020 г	221	538	324	688	703	7.4	0,60	2.6	4.23	7.8	12.3	44.1	8.9	9.3	8.9	4.5	73.0	75.8	69.9	Катализатор D
02÷05.01.2020г	201	538	330	682	698	8.0	0,579	2.7	4.24	8.0	12.9	45.3	7.5	8.2	9.1	4.6	75.2	75.5	71.1	Катализатор D
30.1.2017 г	243	538	324	679	689	7.7	0,56	2.2	4.45	7.3	11.9	47.9	8.9	7.5	7.5	4.3	76.0	74.3	72.4	Катализатор В
23.9.2016 г	240	539	326	685	696	7.6	0,59	2.4	5.14	6.9	11.3	47.4	9.7	7.7	7.4	4.4	75.2	74.7	72.0	Катализатор В
5.1.2017 г	243	538	320	683	694	7.3	0,58	2.1	4.61	7.0	11.4	47.2	10.6	6.6	8.3	4.2	74.5	74.4	72.8	Катализатор В
17.9.2016 г	243	539	330	684	695	7.7	0,58	2.4	5.03	6.9	11.3	47.8	10.5	6.6	7.5	4.4	75.4	74.7	71.3	Катализатор В
21.02-23.02.2020г	237	538	316	692	704	7.3	0,61	2.4	4.33	7.7	11.9	43.1	9.4	9.0	9.9	4.4	71.6	74.6	72.8	Катализатор D

Таблица 9 Корелационна матрица на променливите, показани в Таблица 8

	Нато- варване, t/h	ROT, °C	CFT, °C	TRG плътен, °C	TRG разр., °C	СТО, Δ мас./ мас.	Δ Кокс, %	TOS, s	C2 -	C3	C4	CN	LCO	HCO	Шлам	Кокс	Конв. .%	Креке- руемост	E-Cat MA,%
Нато- варване, t/h	1.00																		
ROT	0,00	1.00																	
CFT	-0,19	-0,12	1.00																
TRG dense	0,29	-0,23	-0,23	1.00															
TRG dil.	0,07	-0,26	-0,26	0,90	1.00														
СТО	-0,28	0,50	-0,05	-0,83	-0,63	1.00													
ΔКокс	0,19	-0,43	-0,10	0,96	0,83	-0,93	1.00												
TOS	-0,69	-0,35	0,37	0,10	0,28	-0,09	0,21	1.00											
C2 -	0,16	0,33	0,27	-0,28	-0,57	0,17	-0,25	-0,10	1.00										
C3	-0,50	0,02	0,12	-0,37	-0,17	0,47	-0,38	0,52	-0,04	1.00									
C4	-0,65	-0,11	0,27	-0,53	-0,27	0,55	-0,47	0,56	-0,09	0,90	1.00								
CN	0,30	-0,21	-0,08	0,23	0,19	-0,35	0,28	-0,36	-0,26	-0,84	-0,64	1.00							
LCO	0,29	0,26	0,06	-0,45	-0,61	0,34	-0,49	-0,29	0,65	0,09	-0,04	-0,40	1.00						
HCO	0,01	-0,05	-0,16	0,63	0,73	-0,45	0,58	0,02	-0,67	-0,27	-0,26	0,28	-0,74	1.00					
Шлам	-0,29	0,09	0,03	-0,18	-0,20	0,23	-0,19	0,39	0,33	0,80	0,57	-0,92	0,41	-0,45	1.00				
Кокс	-0,37	0,45	-0,31	-0,33	-0,06	0,77	-0,49	0,15	-0,09	0,51	0,50	-0,40	-0,05	-0,03	0,25	1.00			
Конв.	0,04	-0,22	0,08	-0,09	-0,04	-0,04	0,00	-0,16	-0,16	-0,55	-0,26	0,88	-0,42	0,04	-0,80	-0,17	1.00		
Крекеруемост	-0,14	0,04	-0,05	-0,27	-0,20	0,45	-0,28	0,25	0,30	0,49	0,47	-0,52	0,21	-0,31	0,48	0,52	-0,31	1.00	
E-Cat MA,%	0,24	-0,15	-0,23	0,15	0,30	-0,15	0,10	-0,33	-0,65	-0,44	-0,34	0,62	-0,33	0,42	-0,67	-0,14	0,47	-0,66	1.00

Тези констатации потвърждават по-ранното предположение, че не могат да се очакват големи отклонения в работа на промишлената инсталация за FCC само поради промяна на качеството на смесените пряко дестилатни вакуумни газьоли. Представянето на промишлената инсталация за FCC не се повлия от различните видове суров нефт, преработени в ЛНБ. Изглежда, че действието на промишлената инсталация за FCC при преработването на смесените пряко дестилатен вакуумен газьол с произход от различни видове суров нефт се влияе основно от качеството на вакуумния газьол от Н-Oil и свойствата на катализаторите. Данните за работата на промишлената инсталация за FCC със суровини с различно качество (различен дял и различно качество на вакуумния газьол от Н-Oil в суровината за FCCU) и катализаторите са представени Таблица 10. За да се анализира връзката между променливите, за които е известно че оказват влияние върху конверсията промишлената инсталация за FCC, беше съставена корелационна матрица на променливите: активност на E-Cat, Kw на вакуумния газьол от Н-Oil, отношението катализатор / суровина, дял на вакуумния газьол от Н-Oil в суровината за FCC и зависимата от тях конверсия. Тя е представена в Таблица 11. От тези данни е видно, че единствената променлива, която има статистически значима връзка с конверсията на промишлената инсталация за FCC, е Kw- фактора на вакуумния газьол от Н-Oil ($R=0.83$). Регресия на тези променливи изведе следното уравнение:

$$LNB FCCU conv. = 0.502MA + 9.81HOil VGO Kw + 0.629СТО - 0.239HOil VGO\% - 74.2, \%$$

$$R = 0.99, \text{ стандартна грешка} = 0.55\%, \quad (8),$$

където:

конверсия на FCCU = конверсия на FCCU в крайната точка на кипене на газьола 210°C ($T_{90\%}=175^\circ\text{C}$), мас.%;

MA = микроактивност на равновесния катализатор, мас.%;

HOil VGO Kw = Kw-характеристичния фактор на VGO от Н-Oil ;

СТО = съотношение катализатор-суровина, мас./мас.;

HOil VGO % = съдържание на VGO от Н-Oil в суровината на FCCU, мас.%.

Анализът на влиянието на всеки фактор към конверсията на FCC от уравнение 8 предполага, че увеличение с 1% микроактивността на равновесния катализатор (MA) може да доведе до 0.5% увеличение на конверсията на промишлената инсталация, докато 1 СТО може да доведе до 0.6% увеличение на конверсията. Увеличението на MA обикновено се свързва с повишаване на Δ кокса. Повишението на Δ кокса от друга страна води до повишаване на температурата на регенератора, което в някои случаи може да превиши металургичните граници на конструкцията на регенераторния съд.

Таблица 10 Работни условия на FCCU LNB по време на използване на катализатори А, В, С и D и суровини с различно количество и различно качество на VGO от H-Oil

Случай	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Катализатор	кат. А	кат. А	кат. В	кат. В	кат. В	кат. °С	кат. °С	кат. D	кат. D	кат. D	кат. D	кат. D	кат. D
Дата	15.2.2016	25.5.2016	7.2.2017	10.5.2017	1.8.2017	14.12.2018	18.2.2019	21.8.2019	1.1.2020	21.1.2020	3.2.2020	4.3.2020	9.3.2020
Работни условия на FCC													
FCC натов., t/h	250	243	243	240	241	241	240	241	221	221	239	229	237
% VGO от H-Oil в FCC суровината	32	30	31	37	33	24	19	20	23	22	16	29	28
ROT, °C	540	540	537	536	537	534	537	539	538	538	538	538	538
CFT, °C	328	333	329	323	323	316	322	312	324	324	324	308	309
TRG плътна, °C	682	680	679	689	692	699	696	682	688	684	682	696	689
TRG разрежена, °C	694	691	688	698	702	712	710	698	703	696	696	707	702
СТО, мас./мас.	7.3	8.2	7.8	7.3	7.4	6.7	6.7	8.4	7.4	7.5	7.9	7.2	7.5
H-Oil VGO Kw	11.9	12.1	11.9	11.6	11.3	11.5	11.4	11.4	11.3	11.4	11.4	11.2	11.1
Добив на база свежа суровина, мас.													
C2 -	5.6	5.5	4.4	4.3	4.4	3.7	3.9	4.3	4.2	4.4	4.3	4.5	4.4
C3	6.5	6.6	7.1	6.6	6.4	6.6	6.8	7.6	7.8	8.6	7.9	7.4	7.5
C4	11.4	11.2	11.6	10.1	10.1	10.6	11.3	12.1	12.3	12.8	12.8	11.2	11.6
C5+ Бензин	48.4	49.3	48.9	46.2	44.6	49.0	48.3	45.3	42.0	41.9	42.1	40.1	40.2
LCO	10.3	11.3	8.1	8.9	8.5	8.4	9.2	10.4	11.0	9.6	10.6	10.9	11.2
HCO	8.1	6.4	8.4	8.7	10.5	10.7	9.6	7.2	9.3	8.4	9.8	10.9	10.1
Шлам	5.5	5.2	7.1	10.8	11.0	6.5	6.6	8.4	8.9	9.8	7.9	10.4	10.5
Кокс	4.1	4.5	4.4	4.4	4.6	4.5	4.3	4.7	4.4	4.3	4.5	4.5	4.5
Конверсия	76.1	77.1	76.4	71.6	70.0	74.4	74.6	74.0	70.8	72.2	71.7	67.8	68.2
Свойства FCC бензина													
Плътност при 15 °C, kg/m ³	744.2	740.4	743.7	745.4	744.8	743.3	739.5	743.2	739.3	741.9	742.3	742.2	743.0
IBP, °C	41	38	36	34	37	35	34	38	36	41	40	40	37
10%, °C	56	55	55	52	55	52	51	54	51	53	52	53	53
50%, °C	98	98	97	100	99	97	92	93	88	87	89	92	91
90%, °C	175	172	173	178	172	177	166	174	163	160	161	172	166
FBP, °C	210	199	210	209	208	210	201	206	195	195	194	202	197
RON	94.0	94.0	94.1	94.0	94.0	93.4	93.2	93.8	94.2	94.2	93.8	94.5	94.0
MON	81.8	82.0	82.1	82.0	82.0	82.0	82.0	82.0	82.0	82.2	82.1	81.8	82.0
RVP, kPa	51.8	54.7	53.4	52.6	54.7	52.2	55.6	55.4	55.3	54.4	54.5	52.8	51.6
Свойства на LCO													
Плътност при 15 °C, kg/m ³	934.4	922.5	925.4	925.0	924.6	931.9	930.7	928.8	925.0	922.8	920.9	921.6	924.4
IBP, °C	212	202	210	207	210	216	204	204	195	195	188	199	200
10%, °C	226	214	221	220	225	231	218	221	211	214	211	218	214
50%, °C	251	242	245	249	246	245	256	247	241	241	234	251	243
90%, °C	285	274	271	280	281	282	273	276	272	277	266	279	275
FBP, °C	310	302	301	311	321	321	304	309	300	299	295	306	307

Таблица 11 Корелационна матрица на активност на E-Cat, VGO от H-Oil Kw-характеристичен коефициент, СТО и дела на VGO от H-Oil в суровината за FCC в зависимост от конверсията за 13 случая, показани в Таблица 10.

	Конверсия	E-Cat активност	Kw	СТО	%H-Oil VGO във FCC суровината
Конверсия	1.00				
E-Cat активност	0,24	1.00			
H-Oil VGO Kw	0,83	0,07	1.00		
СТО, мас./мас.	0,26	-0,54	0,27	1.00	
%H-Oil VGO във FCC суровината	-0,10	0,12	0,40	-0,08	1.00

В случай, че температурите в регенератора са далеч от металургичните граници, уравнение 8 може да се използва за сравнение на действието на катализатора с най-висока активност Катализатор С (МА = 75%; Δ кокс = 0.64%; СТО = 6.7 мас./мас.) и използвания в това изследване катализатор с най-ниска активност Катализатор D (МА = 71%; Δ кокс = 0.57%; СТО = 8.2 мас./мас.). Чрез използването на уравнение 8 получената конверсията е 74.3% за Катализатор С при преработване на 30% вакуумния газьол от H-Oil в суровината на промишлената инсталация за FCC и вакуумния газьол от H-Oil с Kw = 11.6, докато тази за Катализатор D е 73.3%. С други думи, ако не се достигне горната граница на температурата на регенератора на ЛНБ при използване на най-активния Катализатор С, този катализатор би бил за предпочитане за използване за разлика от по-малко активния, с по-малка селективност по Δ кокс - катализатор D. Дискусията по-рано се отнасяше за конверсията на FCCU и факторите, които оказват влияние върху нея и не бяха направени коментари относно селективността на продуктите, съдържанието на олефини, както и ароматните съединения в пропан-пропиленовата фракция, бутан-бутиленовата фракция, и бензиновата фракцията за 13-те изследвани случая от Таблица 10. За да се разгледа селективността на продукта, съдържанието на олефини и ароматни съединения в C₃, C₄ и в бензиновите фракции от промишлената инсталация за FCC за 13-те случая от Таблица 10 са обобщени в Таблица 12. Връзките между селективност, съдържание на олефини и ароматни съединения в C₃, C₄ и в бензиновите фракции и тежките крекинг продукти бяха изследвани чрез съставяне на корелационна матрица, която е представена в Таблица 13. От данните в Таблица 12 е видно, че катализатор А показва най-висока селективност към производството на сух газ (селективността към сух газ е между 7.0 и 7.4 %). Катализаторът С показва най-ниската селективност по отношение на сухия газ (4.9 и 5.2 %). Катализатор В и катализатор D показват сравними селективности по отношение на сухия газ (между 5.7 и 6.6%). Както по-рано беше изследвано, катализатор В в лабораторната инсталация ACE показва най-ниската селективност към сух газ, докато катализатор С и катализатор D показаха същата селективност към сух газ.

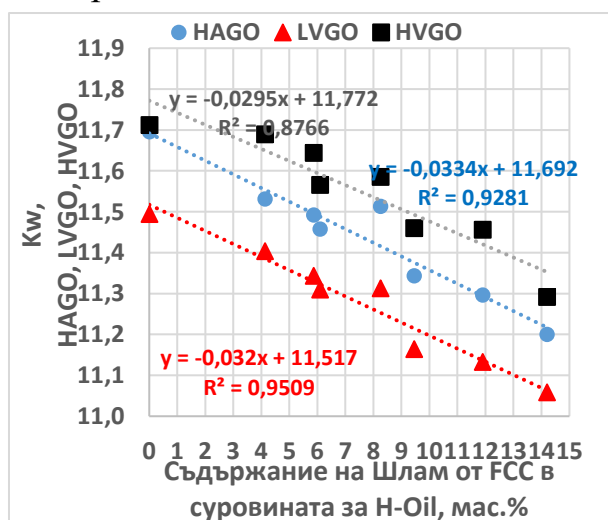
Таблица 12 Селективност на продукти и съдържание на олефини и ароматни съединения в C₃, C₄ и в бензинови фракции от FCCU на ЛНБ за 13 случая от Таблица 10

Случай	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Дата	15.2.2016	25.5.2016	7.2.2017	10.5.2017	1.8.2017	14.12.2018	18.02.2019	21.08.2019	01.01.2020	21.01.2020	03.02.2020	03.03.2020	09.03.2020
Катализатор	кат. А	кат. А	кат. В	кат. В	кат. В	кат. ° С	кат. ° С	кат. D	кат. D	кат. D	кат. D	кат. D	кат. D
C3H6% v/v и ППФ	81.9	80.9	80.3	80.1	79.9	81.8	80.9	82.2	82.1	83.5	83.5	82.5	82.7
i-C4H8% v/v и ББФ	18.1	18.8	19.2	20.5	20.0	15.8	15.3	19.1	19.0	20.8	20.7	21.5	20.9
C4 олефинност в ББФ	61.5	61.2	60.3	62.6	64.4	57.5	58.5	63.5	62.9	63.9	62.5	68.1	65.7
CN олефини, об.%	44.3	40.2	41.9	47.2	43	33.5	32.5	37.1	38.7	38.8	40.4	43.7	41.4
CN Ароматни, об.%	25.1	28.0	25.4	24.2	28.6	25.8	23.2	24.3	22.2	23.1	22.2	21.5	24
C2 селективност, %	7.4	7.0	5.7	6.0	6.2	4.9	5.2	5.8	5.9	6.1	6.0	6.6	6.3
C3 Селективност, %	8.5	8.4	9.3	9.1	9.1	8.9	9.1	10.2	10.8	11.8	10.8	10.8	10.8
C4 Селективност, %	15.0	14.3	15.2	14.0	14.4	14.3	15.0	16.2	17.2	17.5	17.6	16.3	16.8
CN селективност, %	63.6	64.4	64.0	64.5	63.6	65.8	65.0	61.3	59.9	58.6	59.3	59.5	59.5
Кре на дънни п-ки (SLO/(LCO+HCO))	0,30	0,31	0,43	0,61	0,58	0,34	0,36	0,48	0,46	0,58	0,41	0,49	0,51
Активност E-Cat	71.8	71.8	72	72.6	73	75.1	75	71.9	70.7	70	69.8	70.2	72.2
Kw H-Oil VGO	11.9	12.1	11.9	11.6	11.3	11.5	11.4	11.4	11.3	11.4	11.4	11.2	11.1
RE2O3, %	1.6	1.6	1.9	1.9	1.9	2.7	2.7	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Конверсия	76.1	78.3	76.3	71.6	70,0	74.2	75.3	74.3	71.9	73.1	72.7	68.5	69.1

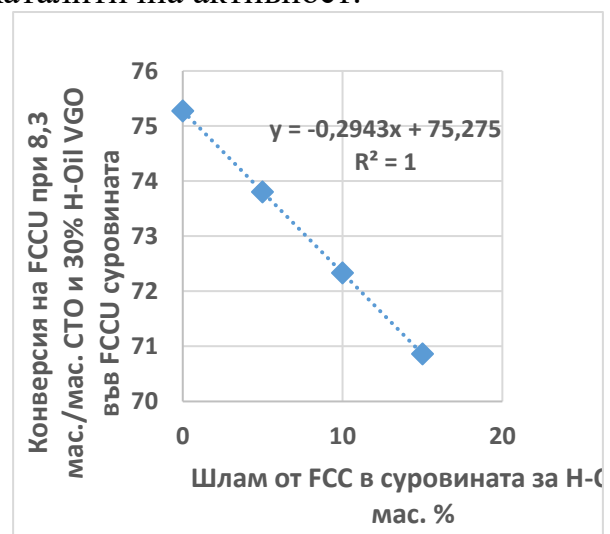
Таблица 13 Корелационна матрица на параметрите от Таблица 12

	C3H6 %	i-C4H8 %	C4 олеф.	CN Олеф	CN аро	C2 сел.	C3 сел.	C4 сел.	CN сел.	Дънни крек пр	MA E-Cat	H-Oil VGO Kw	RE2O3, %	Конв.
C3H6 %	1.00													
C4H8 %	0,30	1.00												
C4 олеф.	0,33	0,86	1.00											
CN Олеф	-0,21	0,72	0,56	1.00										
CN аро.	-0,65	-0,23	-0,30	0,09	1.00									
C2 сел.	0,08	0,47	0,49	0,67	0,19	1.00								
C3 сел.	0,77	0,60	0,61	-0,03	-0,71	-0,09	1.00							
C4 сел.	0,86	0,49	0,49	-0,09	-0,72	0,03	0,92	1.00						
CN сел.	-0,80	-0,71	-0,74	-0,14	0,65	-0,21	-0,94	-0,94	1.00					
Дънни крек пр.	-0,03	0,67	0,61	0,41	-0,16	-0,11	0,52	0,22	-0,41	1.00				
MA E-Cat	-0,58	-0,79	-0,66	-0,47	0,45	-0,52	-0,67	-0,73	0,81	-0,27	1.00			
Kw H-Oil VGO	-0,39	-0,26	-0,49	0,20	0,50	0,40	-0,67	-0,52	0,56	-0,54	0,07	1.00		
RE2O3 Кат, %	-0,38	-0,81	-0,73	-0,62	0,16	-0,74	-0,46	-0,54	0,68	-0,28	0,88	-0,04	1.00	
Конв.	-0,23	-0,59	-0,74	-0,33	0,38	0,04	-0,57	-0,35	0,55	-0,70	0,24	0,83	0,20	1.00

В промишлената инсталация за FCC обаче, катализатор С показва най-ниската селективност по отношение на сух газ. Това може да обясни защо коефициентът на корелация за определяне на селективността на сухия газ е отрицателен ($R = -0.74$). (вж. данните в Таблица 13) и е много близо до статистически значимия праг от 0.75. Съдържанието на RE_2O_3 в катализатор А е същото като това на катализатор D. Катализатор А, обаче, е произвел повече сух газ от катализатор D. Очевидно не само съдържанието на RE_2O_3 е оказало влияние върху селективността на FCC катализатора по отношение на сухия газ. Селективността на пропан-пропиленовата фракция, както е видно от данните в Таблица 13 много добре корелира със селективностите на бутан-бутиленовата фракция и крекинг бензин (съответно $R=0.92$ и $R= -0.94$). Колкото по-висока е селективността към производство на пропан-бутанова фракция (LPG), толкова по-малка е селективността към производство на бензин. Това се наблюдава и от тестовите с ACE с едни и същи катализатори. Крекираните дънните продукти не показват никаква статистически значима връзка с нито един от параметрите, изследвани в Таблица 13. Съдържанието на RE_2O_3 на катализатора корелира с микроактивността на E-Cat ($R=0.88$), което е в съответствие със заключението, направено по-рано въз основа на тестовите с ACE с шест катализатора, че катализаторите с по-високо съдържание на RE_2O_3 имат по-висока каталитична активност.



Фигура 13 Зависимост на Kw на H-Oil HAGO, лек вакуумен газьол от H-Oil, тежък вакуумен газьол от H-Oil от съдържанието на шлам от FCC в суровината за H-Oil



Фигура 14 Зависимост на конверсията от съдържанието на шлам от FCC във вакуумния остатък подаван за H-Oil при СТО=8,3 мас./мас. и 30% съдържание на H-Oil VGO в суровината за FCC.

По отношение на установената зависимост на конверсията на FCCU от характеристикния фактор Kw на вакуумния газьол от H-Oil беше

установено, че съдържанието на шлам от FCC в суровината за Н-Оil оказва силно въздействие върху характеристикния коефициент K_w на вакуумния газьол от Н-Оil (Фигура 13). От Фигура 13 се вижда, че наклонът на понижение на K_w на газьола от Н-Оil е ~ 0.03 . Въз основа на информацията от Фигура 13, заедно с използването на уравнение 8, беше направена оценка на влиянието на съдържанието на шлама от FCC в суровината за Н-Оil върху конверсията на FCCU при $СТО=8.3$ мас./мас. и 30% съдържание на вакуумен газьол от Н-Оil в суровината за FCCU на ЛНБ. Тази зависимост е представена на Фигура 14. От нея се вижда, че всеки един процент шлам от FCC в суровината за Н-Оil води до понижаване на конверсията в FCCU с около 0.3%. Независимо от преработването на 17-те вида суров нефт в ЛНБ с различни свойства, чрез съотношението им на смесването се осигуряват пряко дестилатни вакуумни газьоли, чиито характеристики и крекируемост не се различават значително. Следователно тези пряко дестилатни вакуумни газьоли не са оказали влияние върху действието на промишлената инсталация за FCC. Количеството на вакуумния газьол от Н-Оil в суровината за FCC, състояща се от пряко дестилатен вакуумен газьол и VGO от Н-Оil, заедно с качеството на вакуумния газьол от Н-Оil, определено количествено чрез K_w -характеристичния фактор, се оказва че имат значително въздействие върху конверсията на промишлената инсталация за FCCU. Независимо от по-ниското съотношение катализатор - суровина, резултат от по-високия Δ кокс, най-активният и най-селективен по отношение на Δ кокс катализатор може да осигури по-висока конверсия в промишлената инсталация за FCC. Важното тук е максималния Δ кокс на промишлената инсталация за FCC и съответно максимално допустимата температура на регенератора, тъй като по-високо активния и по-високо селективния катализатор по Δ кокс може да доведе инсталацията за FCC в небезопасен режим на работа. Отново беше потвърдено, че колкото по-високо е съдържанието на редкоземни елементи в катализатора, толкова по-висока е активността на катализатора, толкова по-висока е селективността към бензин и по-ниска е селективността към LPG. Колкото е по-високо съдържанието на вакуумен газьол от Н-Оil в суровината за FCC и колкото по-нисък е неговият K_w -фактор, толкова по-ниска е конверсията в промишлената инсталация за FCC.

IV. Изследване влиянието на подобреното действие на процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатора върху цетановото число на моторното дизелово гориво, произвеждано в рафинерията на „Лукойл Нефтохим Бургас“

Увеличаването на твърдостта на работните условия на Н-Оil, осигуряващи по-висока конверсия на гудрона, е придружено от по-високо

съдържание на ароматни въглеводороди в хидрокрекирания гудрон, вакуумния газьол и дизеловата, както беше установено по-рано. По-високата конверсия на гудрона допринася за производството на по-високи обеми дизелова фракция. В Таблица 14 са обобщени свойствата на средните дестилати, използвани за производството на автомобилен дизел Евро 6 с почти нулево съдържание на сяра след хидроочистване в ЛНБ. Данните от Таблица 14 бяха оценени чрез интеркритериален анализ (ICrA), за определяне на статистически значимите корелации между свойствата на средните дестилати произведени в ЛНБ. Таблица 15 представя μ -стойност на ICrA за оценката на връзките между свойствата на средните дестилати от Таблица 14. Данните в Таблица 15 потвърждават дефинираните по-рано връзки между цетановото число и цетановия индекс със съдържанието на ароматни въглеводороди. Данните в Таблица 14 показват, че цетановите числа на средните дестилати намаляват в реда: прякодестилатен тежък газьол (SRHGO) > среден прякодестилатен газьол (MSRGO) > лек вакуум газьол (LVGO) > прякодестилатен лек газьол (SRLGO) > дизел от хидроочистка на FCC > дизел от H-Oil > лек каталитичен газьол от FCC (LCO). Вторичните газьоли лек каталитичен газьол, дизел от H-Oil и дизел от FCCPT са най-трудните за хидротретиране средни дестилати, които се хидроочистват до дизел с по-високо цетаново число и почти нулево съдържание на сяра. Данните в Таблица 14 също показват, че съдържанието на ароматни въглеводороди, съдържанието на азот и цетановото число (цетанов индекс) на дизела от FCCPT се променят след въвеждането в експлоатация на инсталацията за H-Oil в ЛНБ. Съдържанието на ароматни въглеводороди и азот се повишава, а цетановото число (цетанов индекс) се понижава. Това може да бъде обяснено с факта, че след въвеждането в експлоатация на инсталация H-Oil, инсталацията за хидроочистване на суровината за FCC, освен прякодестилатен вакуумен газьол (SRVGO), започна да преработва и лек вакуумен газьол от H-Oil и тежък атмосферен газьол от H-Oil (HAGO), който в зависимост от фракционирането на атмосферната колона в H-Oil, съдържат различно количество дизел от H-Oil. Следователно дизелът от H-Oil, съдържащ се в лекия вакуумен газьол от H-Oil и тежкия атмосферен газьол от H-Oil се извличаше в главния фракционатор на инсталацията за хидроочистване на суровината за FCC заедно с дизела от FCCPT и влошава качеството му. Данните в Таблица 14 също показват, че качеството на лекия каталитичен газьол от FCC не се е повлияло от въвеждането в експлоатация на инсталация H-Oil, с изключение на повишеното му съдържание на азот. Качеството на дизела от H-Oil по отношение на цетановия му индекс и съдържанието на ароматни въглеводороди се е повлияло от повишаване на тежестта на работните условия в инсталация хидрокрекинг H-Oil.

Таблица 14 Свойствата на средните дестилати, използвани за производството на автомобилен дизел Евро 6 с почти нулево съдържание на сяра след хидроочистка в ЛНБ.

Параметър	Прякодестилатен лек газьол (180-240°C)	Среден прякодестилатен газьол (200-300°C)	Прякодестилатен тежък газьол (240-360°C)	Лек вакуумен газьол	Дизел от FCCРТ преди Н-Оil	Дизел от FCCРТ след Н-Оil (12.05.2021)	FCC LCO преди Н-Оil	FCC LCO след Н-Оil	Дизел от Н-Оil при лек режим	Дизел от Н-Оil при твърд режим (12.05.2021)
Плътност при 15°C, g/cm ³	0.801	0.82	0.852	0.877	0.868	0.903	0.925	0.930	0.856	0.872
ASTM D 86										
T _{10%} , °C	198	228	247	274	218	276	211	221	191	201
T _{50%} , °C	210	250	262	306	293	325	238	245	262	269
T _{90%} , °C	232	278	296	356	347	360	268	281	333	330
Сяра, мас.%	0.25	0.47	0.85	1.17	0.1	0.122	0.2	0.26		0.188
Азот, ppm		68	128	260	450	678	450	666	1139	
Общо Ароматни, мас.%	20	26.6	29	34.5	45	46.5	86.9	82.2	43.7	54.7
Полиядрени ароматни, мас.%	6	8.5	11.8	15	10	12.3	51.2	45.6	14.4	21.8
Бромно число, gBr ₂ /100g	1.1	3	3	5.6	1.8	1.8	6.7	12.9		
Цетаново число	43	52	56.1	45	42	38.6	16			37.1
Цетанов индекс	50	53.6	55.4	48.4	43.7	39.6	18.2	19.6	42.7	38.5
Количество в общия дизелов пул, мас.%	23.6	3.9	38.2	2.6	6.1	6.1	5.2	5.2	20.4	23.6

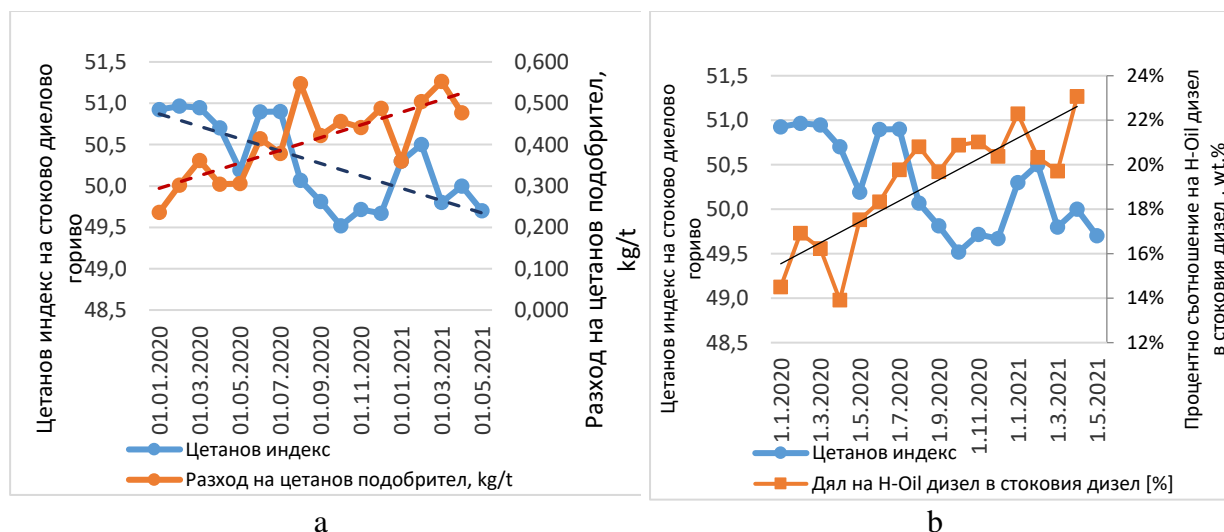
Таблица 15 μ -стойност на „ICrA” за оценка на връзката между свойствата на средните дестилати от Таблица 14

	D15	Aro	PNA	Br	CN	CI
D15	1.00					
Aro	0.90	1.00				
PNA	0.81	0.95	1.00			
Br	0.83	0.79	0.82	1.00		
CN	0.30	0.09	0.13	0.40	1.00	
CI	0.15	0.02	0.06	0.22	0.98	1.00

Забележка: Цифрите в удебелен шрифт означават статистически значими връзки

Увеличаването на твърдостта на работните условия на H-Oil, както се вижда и от данните в Таблица 14, води до увеличаване на съдържанието на ароматни въглеводороди в дизела от H-Oil и намаляване на цетановия индекс.

Данните от стоковия автомобилен дизел Евро 6 за цетановия индекс и добавянето на цетановия подобрител, показани на Фигура 15а, показват определена тенденция към увеличаване на добавянето на цетанов подобрител. Данните на Фигура 15b показват тенденция към увеличаване дела на дизела от H-Oil в готовия дизелов пул, подобно на тенденцията към увеличаване на количеството на добавения цетанов подобрител за обследвания период от време. Тренда на цетановия индекс на стоковия автомобилен дизел Евро 6 показва обратна тенденция на този на дела на дизела от H-Oil в дизеловия пул на рафинерията и количеството на добавения цетанов подобрител за изследвания период (Фигура 15).



Фигура 15 Изменение на цетановия индекс, добавянето на подобрител на цетана (а) и дела на дизела от H-Oil в готовото автомобилно дизелово гориво в ЛНБ (б) за обследвания период.

Таблица 16 Параметри, влияещи върху цетановия индекс на готовия автомобилен дизел Euro 6 и количеството добавян цетанов подобрител в рафинерия ЛНБ за изследвания период.

Параметър	Януари 2020	Фев. 2020	Март 2020	Април 2020	Май 2020	Юни 2020	Юли 2020	Авг. 2020	Септ. 2020	Окт. 2020	Ноем. 2020	Дек. 2020	Ян.. 2021	Фев. 2021	Март 2021	Април 2021	Май 2021
Цетаново число	51.1	51.3	51.1	51.2	51.3	51.2	51.1	51.1	51.2	51.3	51.3	51.3	51.1	51.3	51.2	51.2	51.2
Цетанов индекс	50.9	51.0	50.9	50.7	50.2	50.9	50.9	50.1	49.8	49.5	49.7	49.7	50.1	50.3	49.9	50.0	49.7
D ₁₅ готов дизел, g/cm ³	0.836	0.836	0.839	0.836	0.834	0.836	0.838	0.839	0.839	0.835	0.837	0.839	0.841	0.840	0.838	0.839	0.842
Количество подобрител на цетана, kg/t	0.236	0.302	0.362	0.304	0.305	0.414	0.379	0.547	0.422	0.456	0.441	0.488	0.360	0.504	0.552	0.477	
Процент от FCCPT дизел в готов дизел, %	2.19	2.12	3.26	4.91	6.60	3.60	4.92	8.16	6.11	5.47	5.64	5.92	4.76	3.36	3.75	5.62	
Процент от FCC LCO в готов дизел, %	5.42	6.12	6.19	4.81	5.09	5.08	4.77	4.72	5.54	4.25	3.81	4.65	3.54	4.53	4.97	3.79	
Процент от H-Oil + FCCPT дизел в готов дизел, %	19.5	22.9	23.3	21.9	29.2	26.8	30.8	36.6	32.1	33.3	33.8	33.0	34.8	29.7	29.2	37.3	
Процент от вторичния дизел в готовия дизел, %	22.1	25.2	25.7	23.6	29.2	27.0	29.5	33.7	31.3	30.6	30.5	31.0	30.6	28.2	28.4	32.5	
Процент от H-Oil дизел в готовия дизел, %	17.0	16.9	16.2	13.9	17.5	18.3	19.8	20.8	19.7	20.9	21.0	20.4	22.3	20.3	19.7	23.1	
D ₁₅ FCC LCO, g/cm ³	0.924	0.923	0.924	0.928	0.934	0.926	0.923	0.908	0.923	0.931	0.940	0.938	0.937	0.939	0.933	0.928	0.923
D ₁₅ H-Oil дизел, g/cm ³	0.862	0.856	0.858	0.852	0.855	0.865	0.868	0.867	0.863	0.864	0.864	0.867	0.862	0.861	0.864	0.874	0.873
Цетанов индекс FCC LCO	18.2	19.3	19.6	18.9	16.8	18.9	18.8	19.5	17.7	17.2	16.0	16.7	16.3	15.9	17.2	17.8	18.5
Цетанов индекс H-Oil дизел	42.4	42.7	40.9	40.7	40.6	41.8	39.6	38.5	39.4	39.8	40.0	39.5	40.1	40.4	39.3	38.3	38.1
Конверсия H-Oil, мас. %	75.6	78.0	81.8	83.2	86.4	85.4	88.3	90.1	89.4	89.5	90.9	87.5	88.6	88.8	85.7	89.5	86.3
D ₁₅ FCCPT, g/cm ³	0.890	0.887	0.893	0.886	0.895	0.888	0.890	0.887	0.893	0.893	0.891	0.895	0.892	0.894	0.897	0.889	0.899
Цетанов индекс дизел FCCPT	42.2	43.4	42.3	47.1	43.6	45.0	42.5	41.8	43.5	44.7	45.5	43.3	42.9	40.4	41.2	44.0	40.6

Всички параметри, които биха могли да окажат влияние върху цетановия индекс (число) на автомобилния дизел, бяха обобщени и представени в Таблица 16. За отличаване на параметрите от Таблица 16, които имат статистически значими връзки беше използван интеркритериален анализ. Таблица 17 представя μ -стойност на ICrA за установените статистически значими връзки на параметрите от Таблица 16. От тези данни се вижда, че цетановият индекс на автомобилния дизел е статистически значимо слабо отрицателно свързан с дела на дизела от H-Oil и FCCPT в дизеловия пул и цетановия индекс на дизела от H-Oil. Делът на вторичния дизел в дизеловия пул (дизел от H-Oil + дизел от FCCPT + лек каталитичен газьол от FCC) също е статистически значимо отрицателно свързан с цетановия индекс на автомобилния дизел. Делът на вторичния дизел в дизеловия пул много силно корелира с дела на дизела от H-Oil + FCCPT. Докато делът на лекия каталитичен газьол от FCC не оказва влияние върху цетановия индекс на автомобилния дизел за обследвания период. Нивото на конверсията на H-Oil е статистически значимо положително свързана с дела на дизела от H-Oil + FCCPT в дизеловия пул. Това предполага, че увеличаването на конверсията на гудрон и впоследствие, добива на дизел от H-Oil води до увеличаване на дела на дизела от H-Oil + FCCPT в дизеловия пул. Увеличаването на конверсията на H-Oil може да окаже влияние и върху производството на дизел от FCCPT, защото в случаите, в които атмосферната колона на H-Oil не може напълно да извлече дизела, той остава в тежкия атмосферен газьол от H-Oil и лекия вакуумен газьол от H-Oil, както беше обсъдено по-рано.

Таблица 17 „ μ -стойност” на ICrA за оценка на отношенията между параметрите от Таблица 16

	Цетанов индекс	Добавяне на цетаноподобрител	Дизел FCCPT %	Дизел H-Oil & FCCPT %	Вторични дизели, %	D15, дизел H-Oil	Цетанов индекс дизел H-Oil	H-Oil Конверсия
Цетанов индекс	1.00							
Добавяне на цетаноподобрител	0.36	1.00						
Дизел FCCPT%*	0.36	0.44	1.00					
Дизел H-Oil & FCCPT%	0.23	0.70	0.74	1.00				
Вторични дизели, %	0.25	0.71	0.80	0.98	1.00			
Дизел H-Oil %	0.32	0.66	0.42	0.91	0.84	1.00		
D15 дизел H-Oil	0.46	0.63	0.33	0.70	0.66	0.80		
Цетанов индекс дизел H-Oil	0.25	0.25	0.23	0.15	0.15	0.32	1.00	
H-Oil Конверсия	0.30	0.71	0.75	0.91	0.89	0.25	0.24	1.00

* %- означава процент в дизеловия пул

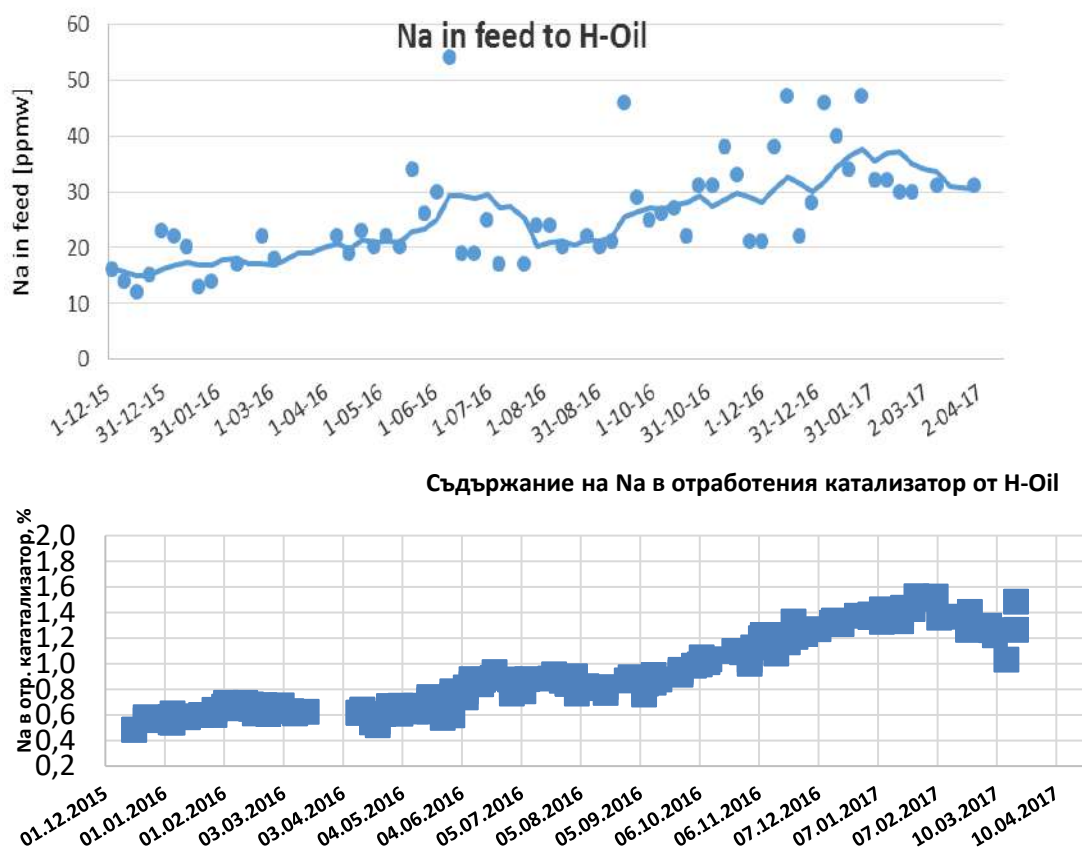
Това може да обясни статистически значимата слаба положителна връзка на конверсията на H-Oil с дела на дизела от FCCPT в заводския дизелов пул. Данните в Таблица 17 също показват, че цетановият индекс на дизела от H-Oil е статистически значимо слабо отрицателно свързан с конверсията на H-Oil. Следователно увеличаването на конверсията на H-Oil не само увеличава производството на дизела от H-Oil, но и намалява цетановия индекс на дизела от H-Oil. Тези два фактора имат отрицателно влияние върху цетановото число на заводския стоков дизел, което изисква увеличаване на добавянето на цетановия подобрител, за да се спази спецификацията на EN 590 за цетаново число в автомобилния дизел не по-ниско от 51. Извършеният ICrA на данните в Таблица 16 доказва, че основната причина за влошаването на цетановия индекс и последващото увеличаване на количеството на добавения цетанов подобрител е увеличената конверсия на H-Oil и свързаният с това по-висок дял на дизел от H-Oil + FCCPT и техното по-ниско цетаново число.

V. Изследване възможностите за контрол на нивото на натрий в суровината за процеса хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой на катализатора при процеса първична преработка на нефта.

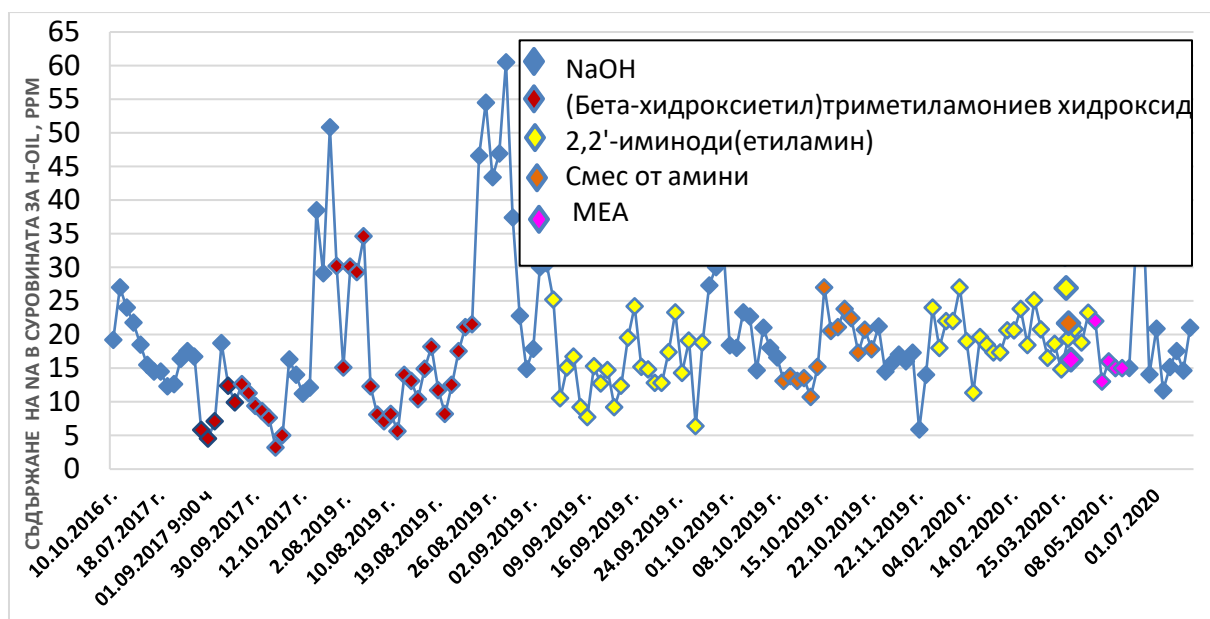
През 2020 ЛНБ започна използването на нано молекулно диспергираната каталитична система NSAT в инсталация H-Oil. Строгите изисквания за ниско съдържание на натрий в гудрона при внедряването на NSAT в H-Oil изискваше изследване на възможностите за понижаване на съдържанието на натрий в гудрона.

Данните на Фигура 16 показват, че съдържанието на натрий в катализатора за H-Oil следва варирането на съдържанието на натрий в суровината (гудрон). Увеличеното съдържание на натрий в катализатора за хидротретиране значително намалява неговата активност. Това предполага, че при високи нива на Na в суровината за H-Oil, катализаторът ще инхибира реакциите на рекомбиниране, които водят до образуването на в по-малка степен подобни на кокс седименти и по-ниски скорости на хидрообезсерване, хидродеазотиране и хидриране на полициклични ароматни съединения (отстраняване на въглерод по Конрадсон). За да предотврати този неблагоприятен вариант, ЛНБ реши да замени NaOH, която се инжектира в обезсоления суров нефт в инсталациите за дестилация, с органични съединения притежаващи алкални свойства. Фигура 17 представя данни за промяната на съдържанието на Na в суровината за H-Oil по време на използване на различни химикали с алкални свойства за контролиране нивото на хлоридите на върха на дестилационните колони в CDU за периода 2016-2020. Тези данни показват, че по време на прилагането на алкалните химикали вместо NaOH, нивото на Na във вакуумния остатък може да се понижи до 3 ppm.

Това се постига при напълно спряно инжектиране на NaOH. В повечето случаи инжектирането на органичните азотсъдържащи съединения (заместители на NaOH) бяха използвани заедно с намалено инжектиране на NaOH, защото органичните азотсъдържащи съединения не бяха толкова ефективни при контролирането на нивото на хлоридите от върха на дестилационните колони, както беше само с NaOH. По време на използването на органичните азотсъдържащи съединения инжектирането на NaOH се поддържаше между 1 и 3 ppm. При това инжектиране на NaOH съдържанието на Na в гудрона се отчита 45 ppm. Както може да се види от данните на Фигура 17, има шест точки със съдържание на Na над 45 ppm, като се предполага, че това се дължи на по-високото инжектиране на NaOH. Съдържание на Na във вакуумния остатък е приемливо да е под 15-20 ppm за нормална работата на катализатора и недопускане на замърсяване/закокосуване в пещите на инсталациите за преработка на вакуумен остатък. За разграничаване влиянието на съдържанието на натрий в нефта и количеството на инжектиране на NaOH в обезсоления нефт върху съдържанието на натрий във вакуумния остатък, беше извършено настоящото изследване.



Фигура 16. Изменение съдържанието на натрий в гудрона, суровина за H-Oil хидрокрекинг и вариране на съдържанието на натрий в отработения H-Oil катализатор с времето

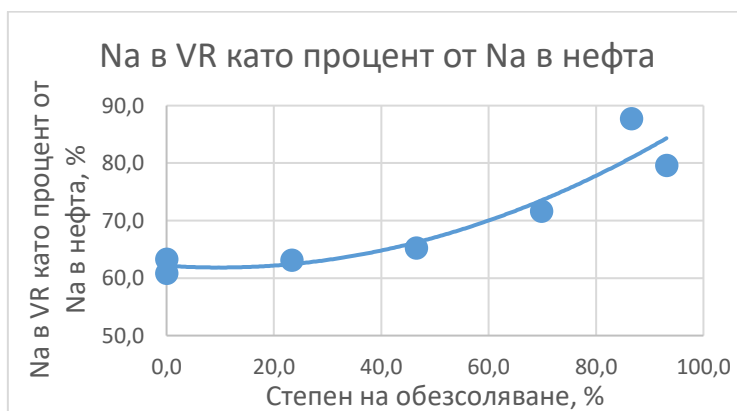


Фигура 17 Промяна съдържанието на Na в суровината за Н-Оil по време на използването на различни химикали в инсталацията за първична дестилация на нефта за предотвратяване на корозията в горната част на атмосферната колона за периода 2016-2020.

Таблица 18. Свойства на суровия нефт и получения от тях гудрон относно съдържанието на натрий и соли.

Свойства	АВД-1 (CDU-1)	АВД-2 (CDU-2)
Съдържание на соли в суровия нефт, mg NaCl/dm ³	16.7	43.3
Съдържание на соли в обезсоления суров нефт, mg NaCl/dm ³	2.2	3.0
Степен на обезсоляване, %	86.6	93.1
Съдържание на натрий в суровия нефт, ppm	10.3	9.3
Съдържание на натрий в обезсоления суров нефт, ppm	1.4	0.9
Степен на понижение на натрия от процеса на обезсоляване, %	86.4	90.3
Съдържанието на натрий в гудрон от суровия нефт, ppm	24.5	23.0
Съдържанието на натрий в гудрон от обезсоления суров нефт, ppm	4.8	2.8
Добиви от ИТК фракция, мас.% (ASTM D-2892 & D-5236)		
НК- 110 °С	7.2	7.2
110-180 °С	9.3	9.3
180-240°С	8.7	8.7
240-360°С	20.6	20.6
360-540°С	27.6	27.6
> 540 °С	25.6	25.6
Натрий във ВО като процент от натрия в суровия нефт, %	60.9	63.3
Натрий във ВО като процент от натрия в обезсоления суров нефт, мас.%	87.8	79.6

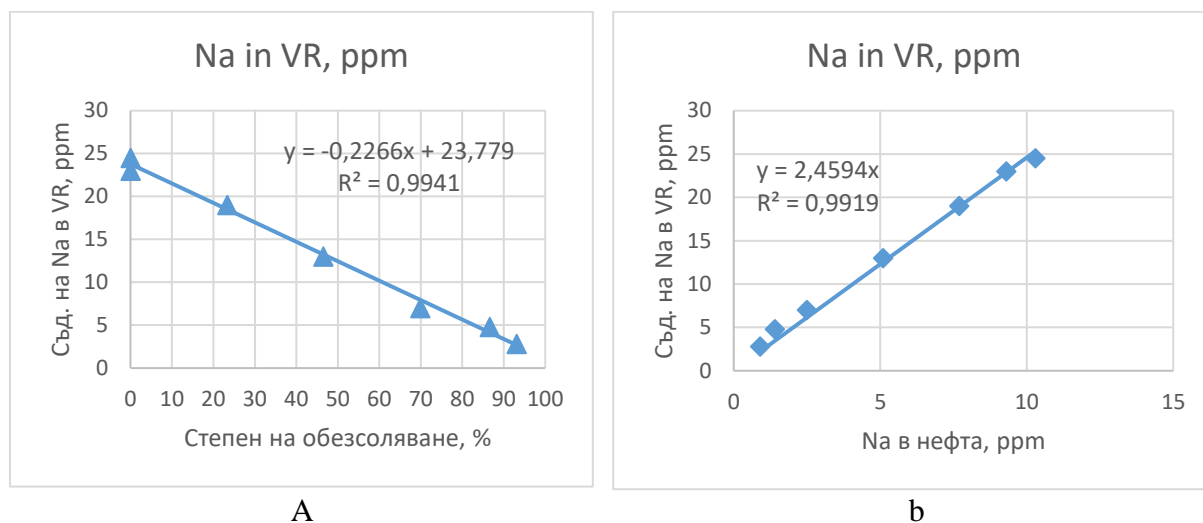
Таблица 18 обобщава свойствата на пробите суров нефт, гудрона получен от пробите на нефт чрез дестилация с истинска точка на кипене (ИТК), добивите на широки маслени фракции на пробите от нефт. Данните за добивите на вакуумен остатък (фракция на кипене над 540°C) се използват за оценка на дела на натрий, който остава във вакуумния остатък. От данните в Таблица 18 се вижда, че степента на понижаването на натрия съвпада със степента на обезсоляване на нефта, която беше около 90% за обследваните случаи. Това предполага, че натрият има неограничен произход, защото се отделя чрез промиване на суровия нефт с вода. Интересна констатация е, че след обезсоляването на суровия нефт дялът на Na, който остава в гудрона се увеличава от около 62 до около 84%. С други думи натрият от суровия нефт, който остава в гудрона се увеличава с около 20%, след процеса на обезсоляване на нефта и почти всичкият натрий от обезсоления нефт отива във вакуумния остатък. Това би могло да обясни ефекта на концентриране за натрия в гудрона, който е в резултат от процеса на обезсоляване. Фигура 18 представя данни за влияние на степента на обезсоляване на суровия нефт върху натрия в нефта, който остава в гудрона. Тези данни показват, че с увеличаване на степента на обезсоляване на суровия нефт, дялът на натрия в нефта, който остава в гудрона, се увеличава. Независимо от увеличението дял на натрия от суровия нефт, който остава в гудрона при степента на обезсоляване от 90%, съдържанието на Na в гудрона е по-малко от 5 ppm (Фигура 19), което е много под показателя от 18-20 ppm, упоменат по-горе.



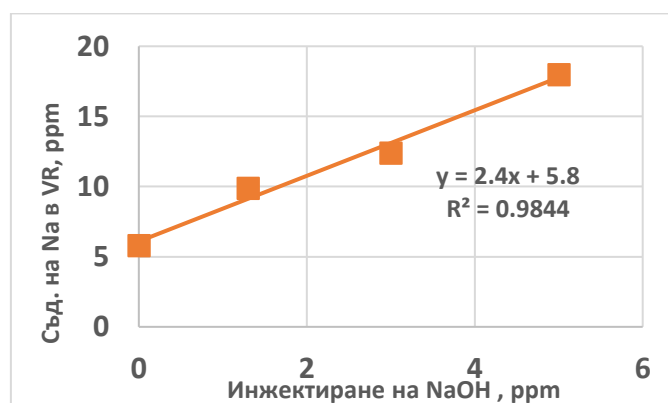
Фигура 18 Влияние на степента на обезсоляване на суровия нефт върху натрия в суровия нефт, който остава в гудрона

Следователно по-високите стойности за съдържанието на натрий в гудрона, видени на Фигура 17, би трябвало да са резултат от инжектиране на NaOH в обезсоления суров нефт за контролиране нивото на хлоридите във върховата секция на дестилационните колони на инсталациите за първична преработка на нефта.

Ефектът от инжектирането на NaOH в обезсоления суров нефт на 90% и степен на обезсоляване от 93% (31.08.2017) върху съдържанието на натрий в гудрона е изобразен на Фигура 20.



Фигура 19 Зависимост на съдържанието на натрий в гудрона от степента на обезсоляване на суровина (а) и от съдържанието на натрий в суровия нефт.



Фигура 20 Влияние на количеството инжектирана NaOH в обезсоления нефт на 90% и степен на обезсоляване от 93% (31.08.2017) върху съдържанието на натрий в гудрона.

Тези данни посочват, че при всеки 1 ppm NaOH, инжектиран в обезсолената суровина съдържанието на натрий в гудрона нараства с 2.4 ppm. От данните може да се предполага, че 60% от натрия идващ с добавянето NaOH в обезсоления суров нефт остават в гудрона. Въз основа на данните от това изследване, може да се предположи, че 60% от неорганичния натрий, който се съдържа в суровия нефт, идващ от добавянето на каустик или от замърсяване с морска вода или друг неорганичен източник, остават в гудрона.

Натрият замърсява вакуумния остатък и влошава действието на катализатора в процесите на конверсия на тежки остатъци. Неговото отстраняване зависи от работата на инсталацията за обезсоляване на суров

нефт и от скоростта на инжектиране на каустик в обезсоления суров нефт за контролиране нивото на хлоридите в горната секция на дестилационните колони в инсталацията за дестилация на нефта. Поддържането на степен на обезсоляване на суровия нефт от около 90% може да осигури съдържание на натрий в гудрона в интервал 3-7 ppm.

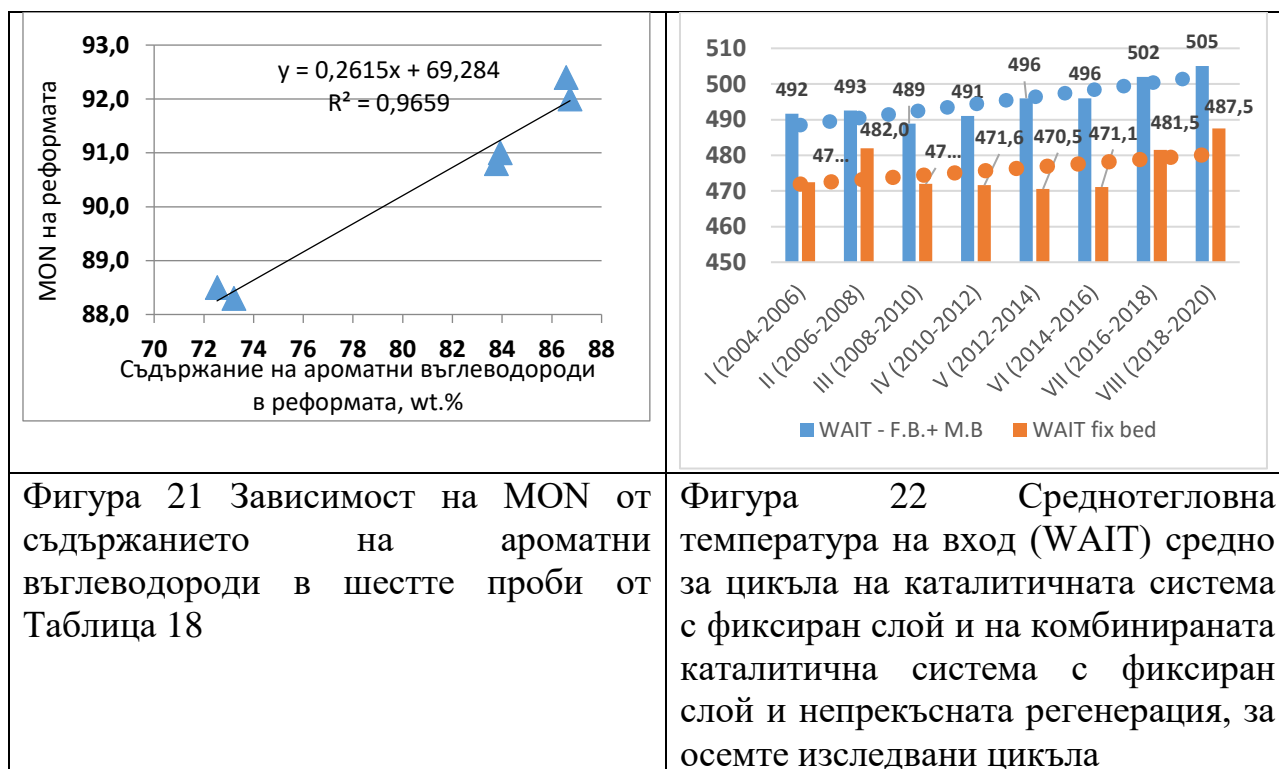
VI. Оценка на влиянието на замяната на NaOH с органичен агент използван за неутрализиране в инсталацията за първична преработка на нефта, с цел постигане на ниско ниво на Na в гудрона (изискване, наложено от прилагането на нанокатализатора NSAT В H-Oil и понижаване на отравянето на твърдия катализатор с Na) върху действието на процеса каталитичен реформинг.

През 2019 година хибридната инсталация за Каталитичен реформинг на ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас претърпя необичайно понижаване на октановото число на продукта от 100 до 98.7 (RON) и от 89 до 87.5 (MON) след осем регенерационни цикъла и 16 години работа на каталитичната система. Бяха проверени няколко хипотези за да се определи причината за намаляването на октановото число. Първата хипотеза за понижаване на октановото число на реформата беше възможен пропуск в топлообменника Raschinox (виж Таблица 19). Проби от потоците на изход от реактор R-4, т.е. от горещия продукт на вход на топлообменник Raschinox и от изходящия охладен горещ продукт (изход от Raschinox), заедно със стабилния реформат са отбрани на 04.09.2019 г. и на 05.09.2019 г., три дни след първото констатиране на понижаване на октановото число на реформата. Таблица 19 представя резултатите от PIANO анализа и MON на пробите, взети на вход и изход на горещия продукт на топлообменника Raschinox) и на проби от стабилен (дебутанизиран) продукт от реформинга. Данните в Таблица 19 показват, че охладеният продукт е с по-ниско MON (1.2 - 1.4 пункта) от горещия продукт, влизащ в топлообменника Raschinox. Обаче стабилният реформат, също е имал по-ниско MON от охладения продукт на Raschinox (нестабилен реформат, изход от Raschinox). Сравняването на MON и съдържанието на ароматни въглеводороди от шест проби показва линейна зависимост (Фигура 21). Данните в Таблица 19 и на Фигура 21 показват, че разликата в MON на шестте проби, се дължи на ефект на концентриране на ароматните съединения. Пробите от Raschinox имат много по-ниско съдържание на нормални + изо парафини от стабилния реформат. Тези данни предполагат, че по време на процеса на отбиране на пробите от Raschinox може да се получи известна загуба на нормални + изо парафини. В противен случай не може да се обясни по-високото съдържание на нормални + изо парафини в дебутанизирания стабилен

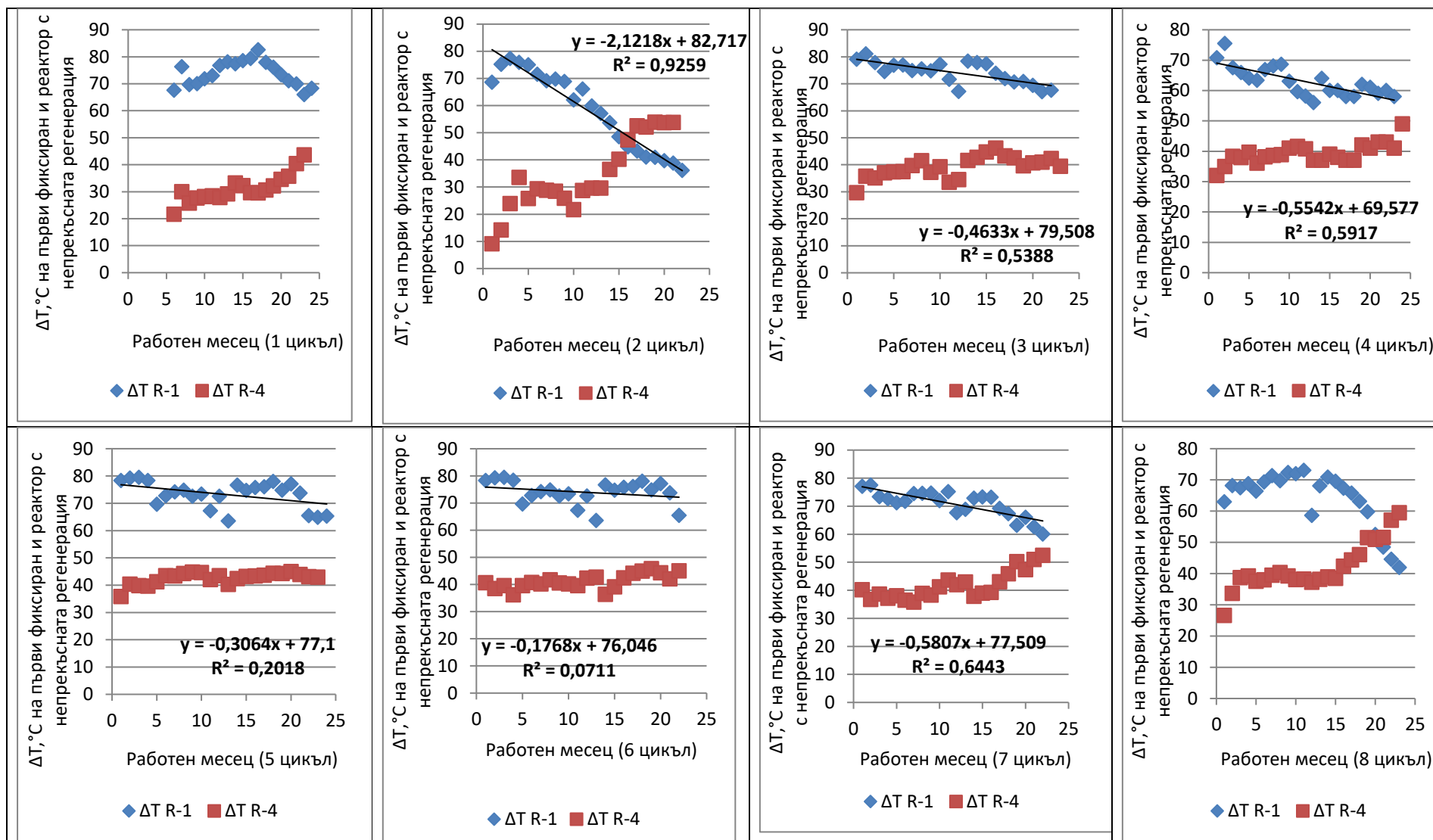
реформат, като се има предвид, че по време на стабилизирането, се извежда LPG от нестабилния реформат и че LPG се състои от нормални + изо парафини. В резултат на загубата на парафини, ароматните съединения са концентрирани в пробите от Раскинох, което води до повишаване на октановото им число. Резултатите от PIANO анализа и от измерването на MON на шестте проби от Таблица 19 не можаха да подкрепят валидността на допускането, че понижението на октановото число на реформата е в резултат на пропуск от Раскинох.

Таблица 19 - Резултатите от PIANO анализа и MON на пробите, взети на входа и изхода на горещия продукт от реформинга и на проби от стабилен (дебутанизиран) реформат

Състав, мас %	R-4 изход (вход на Раскинох) (04.09.2019)	Изход Раскинох (04.09.20 19)	Стабилен реформат (04.09.2019)	R-4 изход (вход на Раскинох) (05.09.20 19)	Изход Раскинох (05.09.20 19)	Стабилен реформат (05.09.2019)
n-C4	0,67	0,46	2,16	0,48	0,5	2,14
n-C5	0,51	0,58	2,01	0,57	0,58	2,07
n-C6	0,54	0,63	1,95	0,6	0,62	1,8
n-C7	1,11	1,43	1,62	1,14	1,37	1,58
n-C8	0,62	0,88	0,63	0,61	0,86	0,64
n-C9	0,16	0,23	0,17	0,15	0,23	0,14
n-C10	0,14	0,13	0,12	0,13	0,13	0,12
Общо n-парафини	3,75	4,34	8,66	3,68	4,29	8,49
i-C4	0,16	0,17	1,29	0,18	0,19	1,29
i-C5	0,58	0,66	2,14	0,65	0,66	2,2
i-C6	0,15	0,21	0,77	0,2	0,2	0,74
i-C7	4,28	5,19	9,11	4,56	4,99	8,71
i-C8	2,8	2,4	2,22	2,8	3,31	3,16
i-C9	0,75	1,1	0,67	0,66	1,37	0,71
Общо iso- парафини	8,72	9,73	16,2	9,05	10,72	16,81
O4	0,02	0,01	0,11	0,02	0,02	0,11
O5	0,02	0,04	0,19	0,04	0,04	0,17
Общо n-олефини	0,04	0,05	0,3	0,06	0,06	0,28
N5	0,02	0,05	0,22	0,05	0,05	0,22
N6	0,26	0,39	0,58	0,26	0,3	0,57
N7	0,12	0,16	0,21	0,14	0,16	0,21
N8	0,15	1,51	1,22	0,15	0,45	0,21
Общо нафтени	0,58	2,11	2,23	0,6	0,96	1,21
A6	1,03	1,21	1,92	1,07	1,17	1,78
A7	12,31	13,47	11,72	13,02	14,02	11,91
A8	31,3	34,24	26,6	30,1	35,33	26,94
A9	21,08	19,35	16,55	20,49	19,43	16,77
A10	18,67	14,1	14,09	19,04	12,89	14,04
A11	1,52	1,02	1,08	1,8	0,85	1,18
A12	0,82	0,38	0,57	1,05	0,23	0,59
Общо ароматни съединения	86,73	83,77	72,53	86,57	83,92	73,21
MON	92,0	90,8	88,5	92,4	91,0	88,3

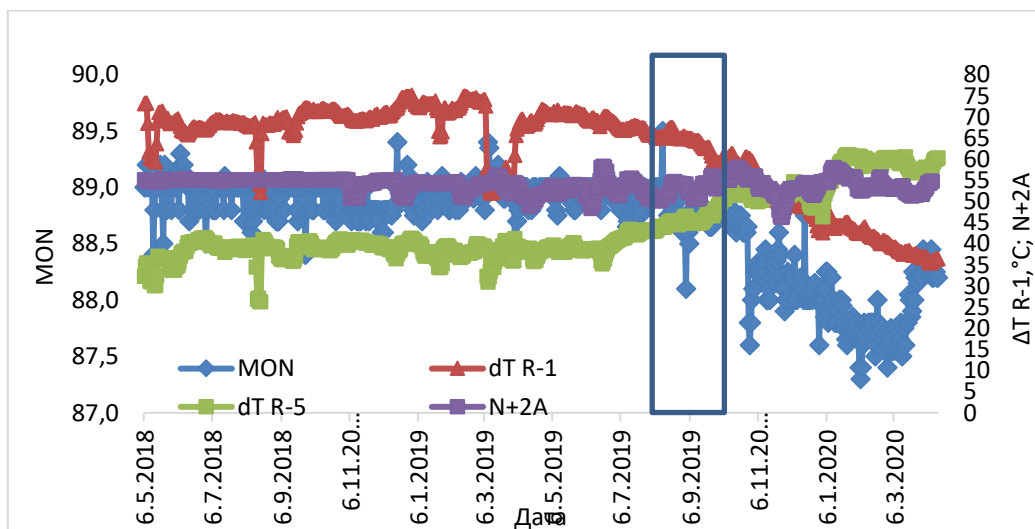


Друга хипотеза за понижаването на октановото число през осмия цикъл беше продължителната експлоатация на използваната каталитична система и изразходване на полезния и живот (16 години, седем регенерации на каталитична система с фиксиран слой и 550 регенерации на каталитичната система в реактора с непрекъсната регенерация). След сравнение на среднотегловната температура на вход (WAIT) средно за цикъла на каталитичната система с фиксиран слой и на комбинираната за каталитичните системи с фиксиран слой и с непрекъсната регенерация за осемте изследвани цикъла (Фигура 22) беше предположено, че каталитичната система е с изтекъл полезен живот и е дезактивирана, което е довело до понижаване на октановото число на реформата след 16 години експлоатация. Динамиката на изменението на дезактивирането на катализатора обаче, през осемте цикъла, изразена чрез ΔT на първия реактор с фиксиран слой и на реактора с непрекъсната регенерация, не е в подкрепа на заключението за изразходване на полезния живот на катализатора поради 16-годишната експлоатация (Фигура 23). Данните на Фигура 23 не показват постепенно увеличаване на наклона на намаление на ΔT на първия фиксиран реактор с увеличаване на броя на циклите. ΔT на реакторите с фиксиран слой са взаимосвързани, поради тази причина за опростяване на представянето на Фигура 23, бяха представени данни само за първия реактор с фиксиран слой.



Фигура 23 Промяна на ΔT на първия реактор с фиксиран слой и последния реактор с подвижен слой на инсталацията по месеци за осемте изследвани цикъла.

Данните на Фигура 24 показват, че когато каталитичната система на реактора с фиксиран слой се дезактивира (намалява ΔT на първия реактор), ΔT на реактора с непрекъсната регенерация се увеличава, защото количеството на нереагиралите нафтни след реакторите с фиксиран слой се е увеличило и дехидрогенирането им в реактора с непрекъсната регенерация дава по-висока стойност на ΔT .



Фигура 24 Данни за изменението на MON на реформата, ΔT на R-1, ΔT на R-4 и характеристичния индекс на суровината N+2A по време на осмия цикъл.

След като се установи, че понижаването на октановото число на реформата не се дължи на пропуск в топлообменника Rasinox или изчерпване на полезния живот на каталитичната система, бяха потърсени други възможни причини. Беше анализирана промяната в качеството на суровината на хибридната инсталация за каталитичен реформинг в резултат на преработката на различни видове суров нефт.

Таблица 20 Характеристики на тежкия бензин от 14-те вида суров нефт, преработени в рафинерията ЛНБ по време на изследването

Суров нефт	Ура лск и	Баср а лек	Араб. Ср.	Сиб . лек	Кир кук CPC	Каз ахск и	Бас ра т-к	Азер ски лек	El Bouri	Вал д'Агри	Rem SGC	Prinos		
Парафини, мас.%	57.5	59.7	70.5	41.5	59.5	51.8	46.5	59.5	54.4	42.5	51.7	57.6	69.0	41.9
Олефини, мас.%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Ароматни съединения, мас.%	10.6	19.3	14.5	14.4	18.5	10.5	18.1	18.7	19.8	24.4	25.3	21.6	14.1	30.9
Нафтени, мас.%	31.9	21.0	15.0	13.5	22.1	37.7	35.4	21.8	25.7	33.1	23.1	20.8	45.1	27.2
N+2A	53.1	59.6	44.1	42.4	59.0	58.7	71.7	59.2	65.4	81.9	73.6	64.0	73.3	89.0

Данните от Таблица 20 показват, че с изключение на тежките бензинови фракции от Арабски среден и от Лек сибирски суров нефт, всички други тежки бензинови фракции от суровия нефт, преработвани в ЛНБ по време на проучването, имат по-високо характеристично число N+2A от това на типичната суровина за рафинерията ЛНБ – Уралски нефт. Качеството на тежкия бензин получен в смесения суров нефт, не показва никаква забележима промяна. Характеристичното число N+2A на суровината за инсталацията за реформинг на ЛНБ, известно като параметър, който описва много добре качеството на суровината, варира в много тесен диапазон $55\pm 2\%$ през всичките осем цикъла (Фигура 24). Известно е, че преработването на суровини с по-нисък индекс N+2A, водят до значително понижаване на добивът на реформат и леко понижаване на октановото число. Следователно спадът на октановото число по време на осемте цикъла не може да се дължи на вариране на качеството на суровината. Използвайки опита от извършеното проучване в ЛНБ относно преработването на газболи от инсталацията H-Oil в инсталацията за FCC беше разгледана възможността от отравяне на каталитичната система на инсталацията за каталитичен реформинг. Изследвайки работата на цялата рафинерия беше констатирано, че през втората половина на месец юли 2019г. са започнали експерименти в инсталацията за първична преработка на нефта (CDU) със замяната на NaOH с органични базични реагенти за неутрализиране на хлоридите и намаляване на съдържанието на натрий във вакуумния остатък. Изискването за намаляване на Na във вакуумния остатък е в резултат на очакваното въвеждане на нано катализатор H-SAT в инсталацията за Хидрокрекинг на вакуумен остатък с ебулационен слой на ЛНБ изследвано по-рано. Проверката на химикала, използван в CDU установи, че 90-100% от него съдържа 2,2'-иминоди (етиламин) с точка на кипене от 207°C (REACH Регистрационен № 01-2119473793-27). Анализът извършен в изследователската лаборатория на ЛНБ на суровината постъпваща в хибридна инсталация за реформинг, показва двойно увеличение на съдържанието на азот в суровината след въвеждането на химикала в CDU на ЛНБ (Таблица 21). Нещо повече повишаването съдържание на азот се дължи на увеличаването на добавянето на реагента на азотна основа към суровия нефт в CDU. Данните в Таблица 21 показват, че по-високото съдържание на азот в суровината на инсталацията е свързано с по-висока температура на първия реактор с фиксиран слой, по-ниска ΔT и по-голяма загуба на RON и MON. Базичният азот дезактивира катализатора на инсталацията за реформинг и реагира с хлорида върху него с образуването на соли на амониев хлорид. От началото на ноември 2019 г. на различни места в инсталацията са открити седиментни образувания разтворими във вода.

Таблица 21 Съдържание на азот в суровината, температура на първия реактор с фиксиран слой и ΔT , RON и MON на реформата

Дата	Съд. на азот в суровината от ХОС, ppm	Съд. на азот в суровината за реформинг, ppm	R-1 T, °C	Δ R-1 T, °C	RON	MON
7.1.2019	1.3	0.00	482	72	100.0	88.9
4.7.2019	1.2	0.17	496	67	99.7	88.9
17.9.2019	2.5	0.34	501	63	99.4	88.8
8.11.2019	2.5	0.39	503	52	99.5	88.3
7.4.2019	2.8	0.44	509	42	98.7	87.7

На Фигура 25 са представени снимки на филтрите на помпите за LPG в секцията за стабилизация на реформата. Бялото прахообразно вещество, както се вижда от тези снимки, трябва да е резултат от замърсяването на суровината на инсталацията за реформинг с химикал на азотна основа. Всички отлагания открити на различни места в инсталацията (колоната за стабилизация на реформата, филтрите на помпите за LPG) съответстват с повишеното съдържание на азот в суровината след въвеждането на химикала на азотна основа в CDU.



Фигура 25 Снимки на филтрите на помпите за LPG от секцията за стабилизация на реформата.

Всички тези доказателства подкрепят валидността на предположението, че химикала на азотна основа, използван за неутрализиране на хлоридите в CDU и заместващ NaOH за намаляване на съдържанието на Na суровината за инсталацията H-Oil, е отровил каталитичната система на хибридната инсталация за реформинг и е причината за понижаването на октановото число на реформата от инсталцията.

ИЗВОДИ

1. Установено е, че свойствата на неконвертирания остатък от процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатора (плътност, въглерод по Конрадсон, вискозитет и температура на омекване) корелират с Kw-характеризиращ фактор на смесената гудронова суровина.
2. Kw-характеризиращият фактор на смесената гудронова суровина нараства с увеличаване на стойността на Kw-характеризиращ фактор на гудроните, преработвани в рафинерията, с понижаване на количеството шлам от каталитичен крекинг и понижаване на количеството рецикл от частично блендирано котелно гориво.
3. Kw-характеризиращият фактор на вакуумния газбол от процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатора нараства с повишаване на количеството преработена суровина, с понижаване на реакционната температура и понижаване на количеството шлам от каталитичен крекинг и рецикл от частично блендирано котелно гориво в смесената суровина за процеса хидрокрекинг на гудрон.
4. Цетановият индекс на дизеловата фракция от процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатора нараства с повишаване на количеството преработена суровина, с понижаване на реакционната температура и понижаване на количеството шлам от каталитичен крекинг в смесената суровина
5. Количеството вакуумен газбол от процеса хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатора в смесената суровина за процеса каталитичен крекинг, заедно с неговото качество силно влияят върху конверсията на промишлената инсталация за каталитичен крекинг и икономическата ефективност на една съвременна рафинерия. Колкото е по-високо съдържанието на вакуумен газбол от процеса хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой на катализатора в суровината за каталитичен крекинг и колкото по-нисък е неговият Kw-характеризиращ фактор, толкова по-ниска е конверсията в промишлената инсталация за каталитичен крекинг.
6. Катализаторите с най-високо съдържание на редкоземни елементи (RE_2O_3) са най-активните и най-селективни по кокс при преработване на вакуумни газболи, съдържащи вакуумен газбол от хидрокрекинг на гудрон с псевдокипящ слой на

катализатора. Колкото е по-високо съдържанието на RE_2O_3 в катализатора, толкова по-висока е конверсията, толкова по-нисък е добивът на неконвретирал вакуумен газьол, толкова по-ниско е съдържанието на олефини в пропан-бутановата фракция, толкова по-ниско е съдържанието на нафтени и по-високо е съдържанието на ароматни въглеродороди в бензина при процеса каталитичен крекинг.

7. Един от изследваните катализатори в настоящия дисертационен труд (катализатор D) демонстрира по-слаба зависимост на действието на процеса каталитичен крекинг от влошаване качеството на суровината, поради наличие на вакуумен газьол от хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой на катализатора. Следователно прилагането на катализатори на базата на катализатор D в промишлената инсталация за каталитичен крекинг може да подобри нейната работа при преработване на по-голямо количество с по-ниско качество вакуумен газьол от хидрокрекинг на гудрон с псевдо кипящ слой на катализатора.
8. Най-активният и най-селективният катализатор по Δ кокс може да осигури по-висока конверсия в промишлената инсталация за каталитичен крекинг, независимо от по-ниското съотношение катализатор / суровина в резултат на по-високия Δ кокс, ако инсталацията не е ограничена по достигане на максимално допустимите температури в регенератора.
9. Замяната на NaOH с органични азотни съединения с алкални свойства в блока за първична дестилация на нефта, с цел снижаване на съдържанието на натрий в суровината за процеса хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой причинява отравяне на каталитичната система на инсталация Каталитичен реформинг с базичен азот, дезактивира катализатора и понижава октановото число на реформата.
10. Съдържанието на натрий над 20 ppm в гудрона ускорява дезактивацията на твърдия катализатор и не позволява използването на течен нано диспергиран HCAT катализатор в процес хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой на катализатора. Неговото отстраняване зависи от работа на блока за обезсоляване на суровия нефт и от разхода на инжектиране на натриева основа към обезсоления суров нефт. Поддържането на степен на обезсоляването на суровия нефт от около 90%, може да осигури съдържание на натрий във вакуумния остатък в интервала 3-7 ppm.

ПРИНОСИ

1. Подобрена е работата на блока за обезсоляване и обезводняване на нефта и е минимизирано съдържанието на натрий в гудрона от 40 до под 20 ppm.
2. Прекратено е използването на скъпо струващ химикал, заместващ натриевата основа в блока за обезсоляване и обезводняване на нефта за понижаване нивото на натрий в гудрона под 20 ppm.
3. Повишено е октановото число на реформата вследствие на прекратяване действието на органичното базично съединение, заместващо NaOH в инсталацията за първична преработка на нефта.
4. Оптимизиран е съставът и свойствата на катализатора за каталитичен крекинг при преработване на суровина с различно количество и качество на вакуумен газьол от хидрокрекинг на гудрон в псевдо кипящ слой на катализатора.
5. Оптимизирано е планирането на цетаноповишаваща присадка за производството на стоково дизелово гориво изпълняващо спецификацията на EN 590 за цетаново число не по-ниско от 51.

Списък на публикациите по темата на дисертацията:

1. D. Stratiev, R. Dinkov, I. Shishkova, I. Petrov, Controlling sodium content in vacuum residue during its hydroprocessing, *Oxidation Communications* 43, No 4, 819–828, 2020.
2. D. Stratiev, I. Shishkova, I. Petrov, R. Dinkov, V. Atanassova, S. Ribagin, D. Stratiev, K. Atanassov, About H-Oil performance improvement and cetane number of finished refinery diesel, *Oil Gas*, 3, 2021
3. I. Petrov, D. Stratiev, I. Shishkova, D. Yordanov, A hybrid reformer performance analysis reveals the reason for reformat octane deterioration, *Oil Gas*, 2, 2021.
4. D. Stratiev, M. Ivanov, I. Shishkova, R. Dinkov, and I. Petrov, “Commercial FCC experience with processing blends of straight run hydrotreated VGO and H-Oil VGO and employing different catalysts“, *Oil Gas European Magazine*, 2021, Nr.4 , 20-27, DOI 10.19225/211207.
5. D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, I. Petrov, I. Kolev, D. Yordanov, S. Sotirov, E. Sotirova, V. Atanassova, S. Ribagin, K. Atanassov, D. Stratiev, S. Nenov, Crude Slate, FCC slurry oil, Recycle, and Operating Conditions Effects on H-Oil® product quality, *MDPI*, 2021, 9(6), 952; <https://doi.org/10.3390/pr9060952>
6. D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, I. Petrov, I. Kolev, D. Yordanov, S. Sotirov, E. Sotirova, S. Ribagin, K. Atanassov, et al., Empirical models to characterize the structural and physiochemical properties of vacuum gas oils with different saturate contents. *Resources* 2021, 10, 71. <https://doi.org/10.3390/resources10070071>.
7. D. Stratiev, I. Shishkova, I. Petrov, D. Yordanov, V. Toteva, Investigation of fluid catalytic cracking catalyst performance in a laboratory ACE FCC unit during processing gas oils containing H-Oil gas oils with a variable quality and a variable quantity, *Pet Coal*, 62, 4, 2020, 1485-1496.
8. D. Stratiev, I. Shishkova, I. Petrov, D. Yordanov, V. Toteva, Petroleum crude slate, catalyst properties and H-Oil VGO properties effects on a commercial FCC unit performance, *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 56, 3, 2021, 488-498