

МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА
УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ“ - БУРГАС

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

маг. инж. Радослава Валентинова Николова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОНВЕРСИЯТА НА ТЕЖКИ НЕФТЕНИ
ФРАКЦИИ ПРИ ПРОЦЕСИТЕ ТЕРМИЧЕН КРЕКИНГ,
КАТАЛИТИЧЕН КРЕКИНГ И ХИДРОКРЕКИНГ**

за придобиване на научна и образователна степен “Доктор”

Научни ръководители:

Проф. д-р Магдалена Миткова
Доц. д-р Дичо Стратиев

Бургас, 2018

МИНИСТЕРСТВО НА ОБРАЗОВАНИЕТО И НАУКАТА
УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ“ - БУРГАС

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

маг. инж. Радослава Валентинова Николова

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

**ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОНВЕРСИЯТА НА ТЕЖКИ НЕФТЕНИ
ФРАКЦИИ ПРИ ПРОЦЕСИТЕ ТЕРМИЧЕН КРЕКИНГ,
КАТАЛИТИЧЕН КРЕКИНГ И ХИДРОКРЕКИНГ**

за придобиване на научна и образователна степен “Доктор”

02.10.23 „Технология на природните и синтетични горива”

Научни ръководители:

Проф. д-р Магдалена Миткова
Доц. д-р Дичо Стратиев

Бургас, 2018

Дисертационният труд е изложен на 161 стандартни страници, включва 46 фигури, 35 таблици и библиография от 314 литературни източника.

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

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 201 г. отч. в учебна зала на Университет „Проф. д-р Асен Златаров”, Бургас, на заседание на научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в деловодството на Университет „Проф. д-р Асен Златаров” – Бургас.

Автор: Радослава Валентинова Николова

Заглавие: ИЗСЛЕДВАНЕ НА КОНВЕРСИЯТА НА ТЕЖКИ НЕФТЕНИ ФРАКЦИИ ПРИ ПРОЦЕСИТЕ ТЕРМИЧЕН КРЕКИНГ, КАТАЛИТИЧЕН КРЕКИНГ И ХИДРОКРЕКИНГ

Сърдечно благодаря на научните ми ръководители проф. д-р Магдалена Миткова и доц. д-н Дичо Стратиев за споделените знания и опит, ценните им съвети и препоръки по време на изготвянето на този дисертационен труд, както и по отношение на изграждането ми като специалист. В тяхно лице срещнах отлични учени и професионалисти, които със своето познание, трудолюбие и нестихващ ентузиазъм, вдъхновяват и мотивират младите хора.

Също така изказвам най-искрени благодарности към д-р инж. Ивелина Шишкова, колектива на Изследователска лаборатория и екипа на Главния технолог при „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД, за напътствията, предоставената техническа база и приятната работна атмосфера.

Благодаря и на моето семейство за безграничната обич, вярата им в мен и неотлъчната подкрепа.

Списък на използваните съкращения

АО	Атмосферен остатък
Ар	Аренови въглеводороди, wt. %
Асф	Асфалтени, wt. %
ВГ	Вакуумен газьол
ВД – 1	Инсталация за вакуум дестилация на мазут в ЛНХБ
ВД – 2	Инсталация за вакуум дестилация на мазут в ЛНХБ
ВО	Вакуумен остатък
ВО <i>H-Oil</i>	Вакуумен остатък получен от хидрокрекинг <i>H-Oil</i>
ВБО	Висбрекинг остатък
ДА	Деасфалтизат
ДАВО	Деасфалтизиран вакуумен остатък
ИКН	Индекс на колоидна нестабилност
КК	Край на кипене
ККФ	Каталитичен крекинг тип флуид
ККФНО	Каталитичен крекинг тип флуид на нефтени остатъци
ЛКГ	Лек каталитичен газьол
ЛНХБ	„Лукойл Нефтохим Бургас“ АД
Нас	Наситени въглеводороди, wt. %
НАСА	Съдържание на наситени въглеводороди, арени, смоли и асфалтени
НК	Начало на кипене
ПДВО	Пряко дестилатен вакуумен остатък
ПОС	Приведена обемна скорост, h ⁻¹

См	Смоли, wt. %
ТВГ	Тежък вакуумен газьол
ТКГ	Тежък каталитичен газьол
УВО	Уралски вакуумен остатък
ХККСВО	Хидрокрекинг в кипящ слой на вакуумни остатъци
ASTM (American Society for Testing and Materials)	Американско дружество за тестване и материали
CCR (Conradson Carbon Residue)	Кокс по Конрадсон, wt. %
C _A	Съдържание на аренов въглерод, wt. %
C _N	Съдържание на нафтенев (циклоалканов) въглерод, wt. %
C _P	Съдържание на парафинов (алканов) въглерод, wt. %
C _S	Съдържание на парафинов + нафтенев (наситени компоненти)
d ₄ ²⁰	Относителна плътност
f _A	Фракция на аренов въглерод
f _N	Фракция на нафтенев въглерод
f _P	Фракция на парафинов въглерод
H	Съдържание на водород, wt. %
H/C	Атомно съотношение водород/въглерод
K _w	Характеризиращ фактор
MCR (Micro carbon residue)	Микро въглероден остатък
MW	Молекулна маса
N	Съдържание на азот, ppm
P	Налягане

R^2	Квадрат на корелационен коефициент
R_A	Брой аренови ядра
R_N	Брой нафтонови ядра
R_T	Общ брой на аренови+нафтонови ядра
S	Съдържание на сяра, wt. %
S – стойност	Колоидна стабилност на нефтения остатък
S_a	Способност на асфалтените да останат разтворени в малтените
S_o	Разтваряща способност на малтените
SG (Specific gravity)	Относителна плътност - съотношението на плътността на
$WABT$	Средно масова температура в катализаторния слой, °C
ρ^{15}	Плътност на нефтопродукт при 15°C, g/cm ³
ρ^{20}	Плътност на нефтопродукт при 20°C, g/cm ³
η	Условен вискозитет по Енглер, °E
μ	Динамичен вискозитет, Pa.s
ν	Кинематичен вискозитет, mm ² /s

Въведение

Основният източник на енергия до момента в света остава нефтът, като около 63% от добивания нефт се използва за производството на транспортни горива. Консумацията на нефтени горива в световен мащаб нараства, което води до изчерпване и повишаване на цената на конвенционалния (лек) нефт. За да се преодолее нарастващата разлика в търсенето и предлагането на суровини за нефтохимията и транспортни горива, се налага преработването на все по-тежки видове нефт. Именно за това залежите от тежки видове нефт придобиват все по-голямо значение. Понастоящем, повече от половината от световните запаси от нефт (53.3%) са под формата на мазут, тежък нефт, битумни пясъци, нефтени шисти и битум. Промяната в качеството на суровия нефт и все по-строгите екологични изисквания, повлияват на нефтопреработвателната промишленост по такъв начин, че съвременните рафинерии трябва да бъдат преконфигурирани, за да могат да преработват икономически ефективно по-тежки суровини. Тези суровини се характеризират с висока плътност ($< 20^{\circ}\text{API}$), вискозитет (100 cP), съдържание на асфалтени, сяра, азот, метали и големи количества тежки фракции (атмосферен остатък – фр. $343^{\circ}\text{C}+$ и вакуумен остатък - фр. $500^{\circ}\text{C}+$). Тенденцията към повишено търсене на висококачествени светли горива, както и пониженото търсене на тежките остатъчни горива, подкрепя водещата роля на процесите за конверсия на тежките нефтени остатъци в съвременния нефтопреработвателен бизнес. Правилното използване на възможностите на инсталациите за конвертиране на тежките нефтени остатъци в транспортни горива е жизненоважно за конкурентоспособността на всяка рафинерия. Повишаване на конверсията на гудрона с 0.7% в инсталация за висбрекинг, с капацитет от 1.5 млн тона/годишно, е равностойно на икономически ефект от порядъка на 7 милиона US \$ за година.

Факторите, които имат най-голямо влияние върху рентабилността на дадена рафинерия са качеството на преработваната остатъчна нефтена суровина, степента ѝ на превръщане, добивите и свойствата на продуктите, получени от преработващите инсталации (каталитичен крекинг тип флуид, термичен крекинг на остатъци (висбрекинг) и хидрокрекинг). При каталитичен крекинг на нефтени остатъци реакционната способност на суровината, нараства с увеличаване съдържанието на наситени съединения и съответно съдържанието на водород в нея. Конверсията на тежките нефтени остатъци при процесите термичен крекинг и хидрокрекинг се основава на термично превръщане. Степента на превръщане при тези процеси се ограничава от колоидната стабилност на неконвертирания продукт, изразяваща се в склонността на асфалтените да се асоциират и в следствие да образуват утайки (седименти), които се отлагат върху реакционното оборудване, което

налага чести спирания за почистване и ремонт. За разлика от каталитичния крекинг, обаче, връзката между съдържанието на НАСА фракциите в тежките нефтени остатъци и реакционната способност на суровината в процесите на термичен крекинг и хидрокрекинг не е толкова ясна.

В откритата литература липсват достатъчно данни, за взаимовръзката между физикохимичните свойства на тежките нефтени остатъци, реакционната способност и практически достижимата конверсия в процесите основани на термична и каталитична конверсия.

Цел и задачи

Целта на настоящия дисертационен труд е изследване поведението на вакуумни остатъци от различен произход в процесите каталитичен крекинг, термичен крекинг (висбрекинг) и хидрокрекинг в кипящ слой, в лабораторни и промишлени условия и да се очертаят ограниченията и възможностите за повишаване на конверсията при тези процеси.

За постигането на целта бяха формулирани следните задачи:

1. Да се направи сравнение между предсказаните добиви на продукти от каталитичен крекинг, получени при използването на данните от НАСА анализа и на данните за молекулната маса, относителната плътност и емпирични корелации.

2. Да се изследва в лабораторни условия реакционната способност и стабилност на вакуумни остатъци от различен произход при тяхната термична конверсия.

3. Да се разкрие зависимостта между вискозитета на висбрекинг остатъка и конверсията на вакуумния остатък в промишлената инсталация за висбрекинг от качеството на суровината.

4. Да се изследва работата на инсталацията за хидрокрекинг в кипящ слой при преработване на вакуумен остатък и негови смеси с по-леки фракции.

5. Да се изследва влиянието на съвместимостта на нефтените остатъци върху качеството на произвежданото котелно гориво.

I. Сравнение между предсказаните добиви на продукти от каталитичен крекинг, чрез данните получени от НАСА анализа и от данните за молекулната маса, относителната плътност и емпирични корелации

Времетраенето на определянето на груповия въглеродороден състав прави тази техника неподходяща за ежедневен мониторинг на качеството на суровината за инсталацията за каталитичен крекинг. Това от своя страна налага търсене на емпирични методи, които могат да свържат лесно и бързо физическите свойства на тежкия нефтен остатък с конверсията до продукти, кипящи под 350°C и конверсията (конверсия_{350°C}) до продукти, кипящи под 210°C (конверсия_{210°C}).

С цел установяване на зависимост между параметрите, характеризиращи суровините за каталитичен крекинг и конверсиите и добивите на продукти беше приложен корелационен анализ. Получените данни показваха, че конверсията до продукти, кипящи под 350°C корелира най-добре със съдържанието на аренов въглерод (C_A), съдържание на водород (H), както и с характеризация фактор (K_w). Параметрите, характеризиращи суровината, f_P , f_N , f_A не корелират добре с конверсията.

С помощта на множествена регресия на данните за конверсията на изследваните суровини бяха изведени следните уравнения, които прогнозираят конверсията от съдържанието на C_A и H :

$$\begin{aligned} \text{Конверсия}_{350^\circ\text{C}} (\text{wt. \%}) = & 13473.8 + 602.7853C_A - \frac{519300.9}{H} + 6.911846C_A^2 \\ & + \frac{6645858}{H^2} - 14835.48\frac{C_A}{H} + 0.022269C_A^3 - \frac{28097483}{H^3} + 90902.44\frac{C_A}{H^2} - 83.31729\frac{C_A^2}{H} \end{aligned} \quad (1)$$

$R^2=0.959$

$$\text{Конверсия}_{350^\circ\text{C}} (\text{wt. \%}) = -0.57197C_A + 5.59515H + 33.959 \quad R^2=0.877 \quad (2)$$

Уравнение (1) по-добре прогнозира конверсия_{350°C} за този набор от данни. Неговото средно абсолютно отклонение е 1.06%, докато това на уравнение (2) е 1.86%. Независимо от това, уравнение (2) по-добре отразява химията на процеса каталитичен крекинг. Данните от корелационния анализ показваха, че повишаването на съдържанието на аренов въглерод в суровината за каталитичен крекинг е свързано с понижаване на нейната конверсия. От друга страна, повишаването на съдържанието на водород в суровината е свързано с повишаване на нейната конверсия. От уравнение (1), се вижда, че повишаването на съдържанието на водород при фиксирано съдържание на аренов въглерод води до нелогично понижаване на конверсията при каталитичен крекинг. Следователно, независимо от по-добрата точност на

предсказването на конверсия_{350°C} на тежките нефтени фракции при каталитичен крекинг чрез уравнение (1), уравнение (2) се предпочита поради своята по-добра физико-химична основа.

Конверсия_{210°C} беше прогнозирана чрез следното уравнение:

$$\text{Конверсия}_{210^\circ\text{C}}(\%) = -0.54433C_A + 8.364918H - 10.242 \quad R^2=0.898 \quad (3)$$

Както в случая с конверсия_{350°C} (уравнение (2)), конверсия_{210°C} расте с понижаване на съдържанието на аренов въглерод и с повишаване на съдържанието на водород в суровините за каталитичен крекинг.

Добивът на бензин беше прогнозиран със следното уравнение:

$$\text{Добив}_{\text{бензин}}(\%) = -0.22704C_A + 9.698623H - 52.7555 \quad R^2=0.845 \quad (4)$$

Повишаването на водородното съдържание и понижаването на съдържанието на аренов въглерод води до логично повишение в добива на бензин.

Добивът от газ беше прогнозиран чрез следното уравнение:

$$\text{Добив}_{\text{газ}}(\%) = -0.18922C_A + 2.246805H - 4.5 \quad R^2=0.892 \quad (5)$$

Добивите на ТКГ, ЛКГ и кокс могат да се прогнозируют чрез уравненията:

$$\text{Добив}_{\text{ТКГ}}(\%) = 100 - \text{Конверсия}_{350^\circ\text{C}} \quad (6)$$

$$\text{Добив}_{\text{ЛКГ}}(\%) = \text{Конверсия}_{350^\circ\text{C}} - \text{Конверсия}_{210^\circ\text{C}} \quad (7)$$

$$\text{Добив}_{\text{кокс}}(\%) = \text{Конверсия}_{210^\circ\text{C}} - \text{Добив}_{\text{бензин}} - \text{Добив}_{\text{газ}} \quad (8)$$

За да установим зависимостите между съдържанието на наситени, арени и смоли в суровините за каталитичен крекинг и конверсиите и добивите на продукти беше приложен корелационен анализ. Резултатите от него показваха, че конверсията на суровините за каталитичен крекинг се понижава с повишаване на съдържанието на аренови въглеводороди и смоли в нефтените остатъци. Следователно, повишаването на съдържанието на аренови въглеводороди води до понижаване на реакционната способност на суровината за каталитичен крекинг.

Чрез множествена регресия на данните, генерирани в настоящата работа са изведени следните уравнения, които прогнозируют конверсията от съдържанието на наситени въглеводороди, арени и смоли в тежките нефтени фракции:

$$\text{Конверсия}_{350^{\circ}\text{C}}(\%) = -3825.993 + 67.76715\text{Нас} + 124.3514 \text{ Ар} - 0.28871\text{Нас}^2 - 0.986198\text{Ар}^2 - 1.08402 \text{ НасАр} \quad R^2=0.951 \quad (9)$$

$$\text{Конверсия}_{350^{\circ}\text{C}}(\%) = -1.2898 \text{См} + 103.41 \quad R^2=0.783 \quad (10)$$

Уравнение (9) по-добре прогнозира конверсия_{350°C} за този набор от данни. Средното абсолютно отклонение за уравнение (9) е 1.33%, докато това на уравнение (10) е 2.70%. Въпреки това, уравнение (10) по-добре отразява химията на процеса. Резултатите от корелационния анализ показваха, че повишаването на съдържанието на наситени въглеродороди в суровината за каталитичен крекинг е свързано с повишаване на нейната конверсия, докато повишаването на съдържанието на аренови въглеродороди и смоли в нея води до понижаване на конверсията. От уравнение (9), обаче се вижда, че повишаването на съдържанието на арени и смоли (100% – Нас – Ар) е нелогично свързано с повишаване на конверсията. Следователно, независимо от по-добрата точност на прогнозирането на конверсия_{350°C} от данните за груповия въглеродороден състав чрез уравнение (9), уравнение (10) е предпочетено, поради неговата по-добра физико-химична основа.

В таблица 1 са сравнени възможностите за прогнозиране на корелациите, изведени в настоящата работа (въз основа на съдържанието на водород и аренов въглерод в суровината) с тези генерирани от *Xi* и сътруд, които се основават на съдържанието на наситени, арени и смоли в суровината.

Таблица 1 Сравнение между прогнозираните добиви от каталитичен крекинг чрез корелациите, изведени в този труд и корелациите, изведени от *Xi* и сътруд.

	Корелация	Средно абсолютно отклонение (24 суровини)
Конверсия _{350 c} °	от C _A и H	1.9
Конверсия _{350 c} °	от НАСА данни	2.7
Бензин	от C _A и H	2.1
Бензин	от НАСА данни	2.2
ЛКГ	от C _A и H	1.4
ЛКГ	от НАСА данни	1.3
Кокс	от C _A и H	0.8
Кокс	от НАСА данни	0.6

От тези данни се вижда, че добивите, прогнозирани от информацията за съдържание на аренов въглерод и съдържание на водород в суровините за каталитичен крекинг са равностойни на онези, прогнозирани от информацията за съдържанието на наситени, арени и смоли.

Освен това, стойностите за съдържанието на аренов въглерод и водород, изчислени от корелациите на *Conoco Phillips* на база данните за молекулна маса и плътност на нефтения остатък могат да се получат за два часа вместо за четири дни, които са необходими за извършване на НАСА анализ. Също така трябва да се отбележи, че реакционната способност на тежкия нефтен остатък, използван като суровина за каталитичен крекинг, изразена чрез неговата конверсия, е много по-добре прогнозирана чрез използване на данните за съдържанието на аренов въглерод и водород във вакуумния остатък, отколкото от информацията за съдържание на наситени, арени и смоли.

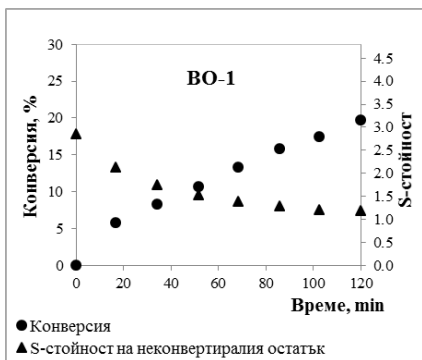
II. Изследване на реакционната способност и стабилност на вакуумни остатъци от различен произход при тяхната термична конверсия в лабораторни условия

Връзката между съдържанието на отделните въглеводородни групи (НАСА) в даден тежък нефтен остатък и неговата реакционна способност при процесите термичен крекинг и хидрокрекинг не изглежда толкова ясна, както при процеса каталитичен крекинг.

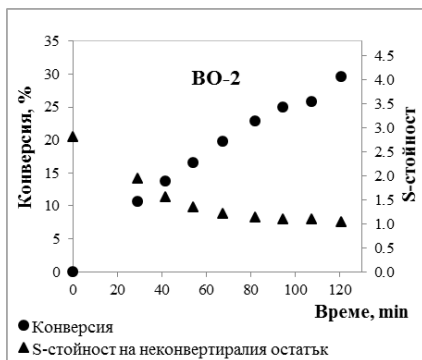
Степента на превръщане при процесите основани на термично превръщане се ограничава от колоидната стабилност на неконвертирания продукт и склонността на асфалтените да се асоциират и в следствие да образуват утайки, които се отлагат върху реакционното оборудване и изискват чести спирания за почистване. Вероятно колоидната стабилност на вакуумните остатъци играе по-важна роля при оценката на реакционна способност при процесите, основани на термична конверсия. С цел изследване на връзката между колоидната стабилност на тежките нефтени остатъци и тяхната реакционна способност при процеса на термична конверсия, тринадесет вакуумни остатъка бяха охарактеризирани и подложени на термичен крекинг (410°C, 1.0 МПа) в лабораторна инсталация.

Фигура 1 представя резултатите от термичния крекинг на изследваните вакуумни остатъци при различна твърдост на режима (реакционно време при постоянна температура 410°C и постоянно налягане от 1.0 МПа). От тези данни се вижда, че повишаването на твърдостта на режима на термичен крекинг води до повишаване на конверсията.

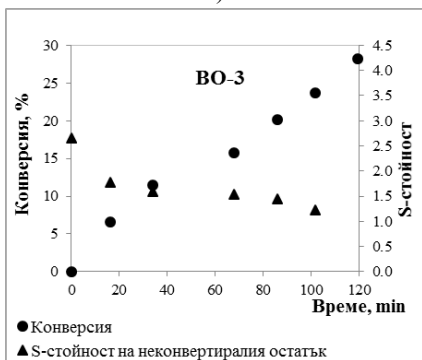
Данните, получени в настоящата работа показват, че кинетика от втори порядък по-добре описва експерименталните резултати (фигура 2) и бяха изчислени скоростните константи на реакциите на термичен крекинг за изследваните вакуумни остатъци.



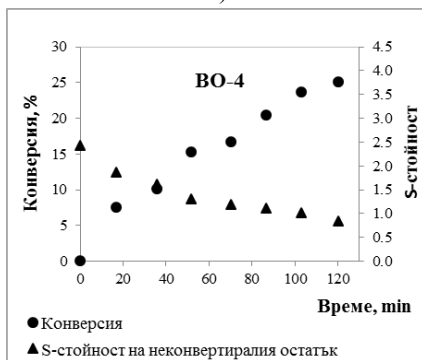
а)



б)



в)



г)



д)

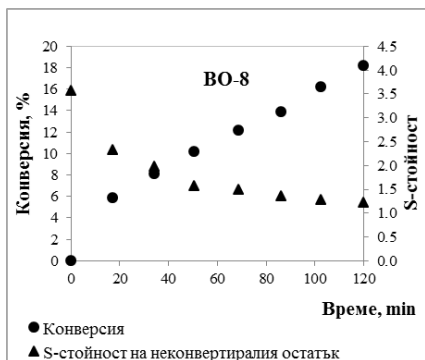


е)

Фигура 1 Резултати от термичния крекинг на изследваните вакуумни остатъци BO-1 а), BO-2 б), BO-3 в), BO-4 г), BO-5 д), BO-6 е)



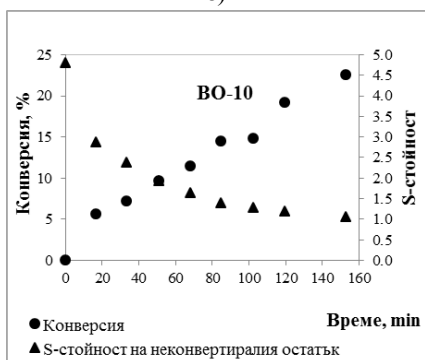
ж)



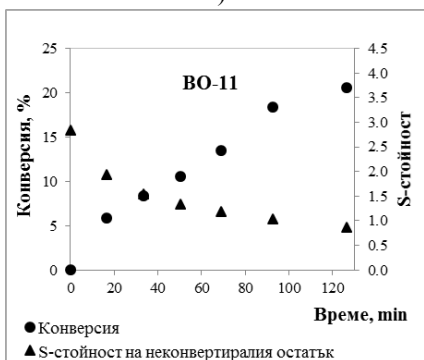
з)



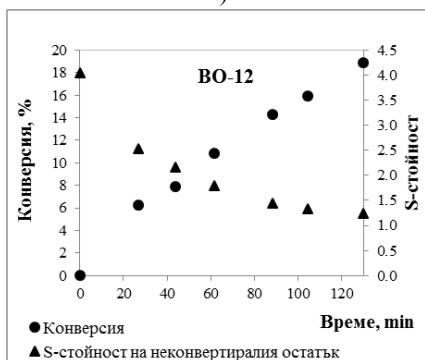
и)



й)

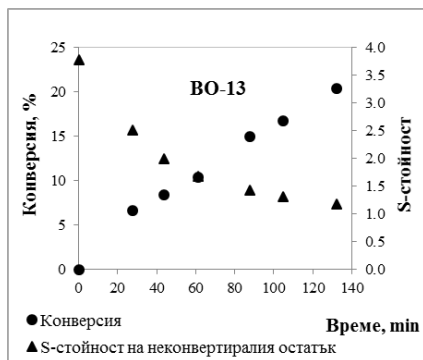


к)



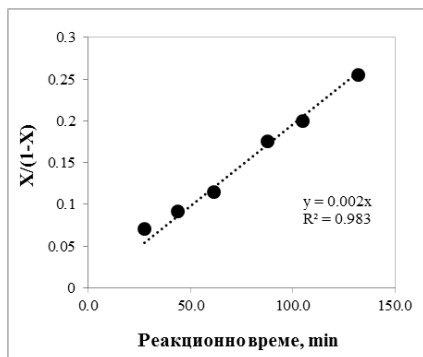
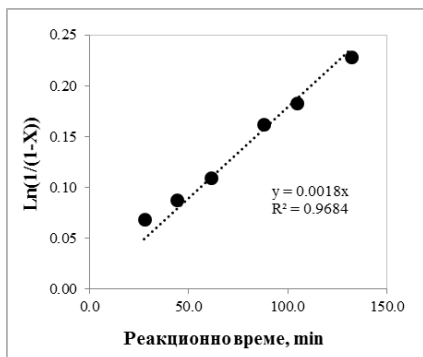
л)

Фигура 1 Резултати от термичния крекинг на изследваните вакуумни остатъци ВО-7 ж), ВО-8 з), ВО-9 и), ВО-10 й), ВО-11 к), ВО-12 л) (Продължение)



М)

Фигура 1 Резултати от термичния крекинг на изследваните вакуумни остатъци ВО-13 м) (Продължение)



Кинетично уравнение от първи порядък за термичен крекинг на гудрон ВО-11

Кинетично уравнение от втори порядък за термичен крекинг на гудрон ВО-11

Фигура 2 Различни порядъци на кинетичното уравнение, което описва термичния крекинг на гудрон ВО-11 при температура 410°C

Таблица 2 представя корелационна матрица на скоростните константи за реакции от втори порядък и параметрите на суровината за термичен крекинг. Данните от таблица 2 показват, че коефициентът на корелация между колоидната стабилност (S-стойността) на суровината и скоростната константа е $R = -0.72$. Следователно, реакционната способност при термичния крекинг на изследваните вакуумни остатъци зависи главно от колоидната стабилност на суровината.

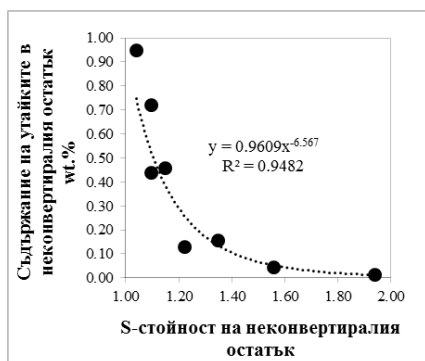
Таблица 2 Корелационна матрица на реакционната способност на суровините и техните физико-химични свойства

	S- стойност	Нас	Ар	См	Асф	f _A	S	Na	Fe	Ni	V	k $\times 10^4$
S- стойност	1											
Нас	0.04	1										
Ар	0.11	-0.26	1									
См	0.01	-0.78	-0.36	1								
Асф	-0.48	0.04	-0.70	0.21	1							
f _A	-0.12	-0.70	0.18	0.55	-0.06	1						
S	-0.38	-0.54	0.40	0.22	-0.05	0.70	1					
Na	0.01	-0.59	0.20	0.45	-0.17	0.68	0.65	1				
Fe	-0.07	-0.13	0.32	-0.12	-0.04	0.26	0.33	0.07	1			
Ni	-0.21	-0.22	-0.30	0.35	0.36	0.11	0.18	0.36	0.38	1		
V	-0.29	-0.47	-0.10	0.48	0.24	0.29	0.35	0.49	0.32	0.93	1	
$k \times 10^4$	-0.72	0.13	-0.10	-0.11	0.27	0.02	0.03	-0.25	0.40	0.37	0.39	1

Колкото по-висока е колоидната стабилност на тежките нефтени остатъци, толкова по-ниска е тяхната реакционна способност при термичен крекинг.

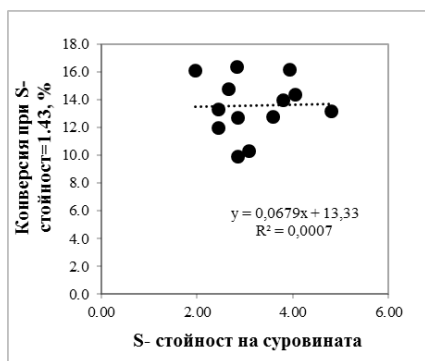
Коефициентът на корелация между НАСА фракциите и скоростната константа е много нисък и това показва, че данните от анализа на груповия въглеродороден състав не могат да предоставят достоверна информация за реакционна способност на вакуумните остатъци при термичен крекинг. Данните в таблица 2 показват също така, че параметрите, които имат най-голямо въздействие върху колоидната стабилност на вакуумните остатъци, са асфалтените ($R = -0.48$) и съдържанието на сяра ($R = -0.38$). Колкото по-високо е съдържанието на асфалтени и сяра, толкова по-ниска е стабилността на нефтения остатък.

Повишаването на твърдостта на режима води не само до повишаване на конверсията, но също така и до влошаване на колоидната стабилност на неконвертирания продукт (фигура 1). Колоидната стабилност, измерена чрез S-стойността, обаче, не е параметър, който е заложен в спецификациите за продуктите – тежки остатъчни горива. Вместо това съдържанието на утайки от горещо филтруване не по-високо от 0.1 wt. % е параметърът, който е специфициран в съответствие с международните стандарти за тежки остатъчни горива. Поради тази причина беше изследвана връзката между S-стойността на тежкия нефтен остатък и утайките от горещо филтруване (фигура 3). Данните на фигура 3 показват, че съдържанието на утайки /седименти/ нараства по степенна функция с понижаване на S-стойността на тежкия нефтен остатък. Тези данни показват също така, че минималната S-стойност, която гарантира съдържание на утайки по-малко от 0.1%, е 1.43.

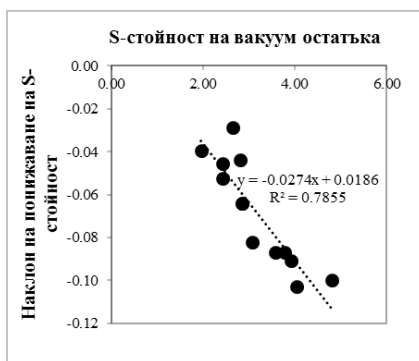


Фигура 3 Връзка между S – стойността на неконвертирания продукт и съдържанието на утайки в него

В тази връзка, с цел да се направи оценка на практически достижимата конверсия в една инсталация за конверсия на тежки нефтени остатъци, интерполирахме конверсията на изследваните вакуумни остатъци при постоянна S-стойност от 1.43. Фигура 4 представя графика на зависимостта на конверсията, интерполирана при S-стойност = 1.43 на неконвертирания продукт от S-стойността на суровините. Изненадващо не се наблюдава никаква връзка между колоидната стабилност на остатъчната суровина, измерена чрез S-стойността и практически достижимата конверсия при термичен крекинг на вакуумните остатъци ($R^2=0.0007$).



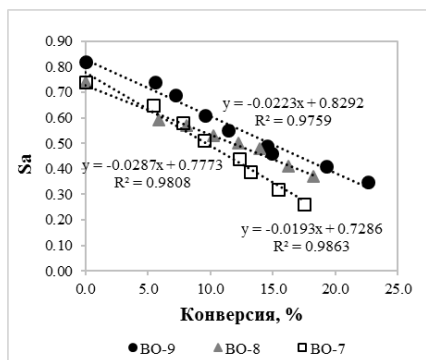
Фигура 4 Зависимост на нивото на конверсия, интерполирана при S-стойност = 1.43 на неконвертирания продукт от S-стойността на суровините



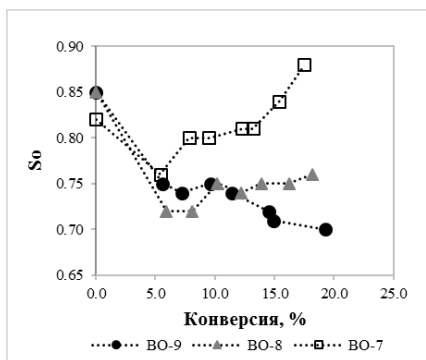
Фигура 5 Връзка между S-стойността на остатъчната фракция и наклона на понижаване на S-стойността с повишаване на конверсията

С цел да се намери възможно обяснение на наблюдаваното явление, бе направено сравнение за наклона на понижаване на S-стойността с повишаване на конверсията като функция от S-стойността на суровината. Установена бе връзка между S-стойността на суровината и наклонът на понижаване на S-стойността с повишаване на конверсията за изследваните вакуумни остатъци (фигура 5). Данните на фигура 5 показват, че колкото по-висока е колоидната стабилност на вакуумните остатъци, толкова по-бързо е понижаването на тази стабилност при термичен крекинг. Това може да обясни защо не е открита връзка между S-стойността на суровината и конверсията, интерполирана при постоянна S-стойност на неконвертирания продукт. Независимо от по-високата S-стойност на някои вакуумни остатъци, рязкото понижение на S-стойността в процеса на термична конверсия е причина да не се постига по-висока конверсия при постоянна S-стойност от 1.43 (съдържание на утайка не по-висока от 0.1%) в сравнение с вакуумните остатъци с по-ниска S-стойност.

По-стръмното понижаване на S-стойността на неконвертирания продукт с повишаване на конверсията за изследваните вакуумни остатъци би могло да се дължи на генерирането на повече асфалтени и по-силното влошаване на разтварящата способност на малтените. За да се изследва изменението на разтворимостта на асфалтените и разтварящата способност на малтените с повишаване на термичната конверсия, изменението на параметрите Sa и So на BO-7, BO-8 и BO-9 спрямо конверсията са изобразени на фигури 6 и 7. Данните на фигура 6 показват, че разтворимостта на асфалтените непрекъснато намалява с повишаване на конверсията. Разтварящата сила на малтените (So), обаче не проявява същата зависимост както Sa.



Фигура 6 Изменение на Sa с повишаване на конверсията



Фигура 7 Изменение на So с повишаване на конверсията

So на BO-8 и BO-9 първоначално намалява, а след това се увеличава с повишаване на конверсията.

От тези данни може да се заключи, че рязкото понижение на S-стойността на изследваните вакуумни остатъци с по-висока стабилност би могло да се дължи на по-ниската разтваряща сила на малтените. Наклонът на понижаване на разтворимостта на асфалтените с повишаване на конверсията също се различава за различните вакуумни остатъци, както се вижда от фигура 6, въпреки, че няма такава разлика в Sa като тази на So за различните вакуумни остатъци, както е изобразено на фигура 7.

За да се установят факторите, които влияят върху стабилността на остатъчните нефтени фракции при процесите на термична конверсия, бяха изследвани Уралски вакуумен остатък (УВО), висбрекинг остатък, получен от УВО (УВБО) и остатък от хидрокрекинг в кипящ слой *H-Oil* ВО. Физикохимичните свойства на УВО, УВБО и *H-Oil* ВО са обобщени в таблица 3. Тези данни показват, че колоидната стабилност на УВО намалява значително

след висбрекинг и хидрокрекинг в кипящ слой. S-стойността на УВО е 3.75 и се понижава до 1.48 при висбрекинг и до 1.18 при хидрокрекинг в кипящ слой *H-Oil*. Съответно, съдържанието на утайките от 0 wt. % за УВО достига до 0.05 wt. % във висбрекинг остатъка и до 0.2 wt. % в неконвертирания остатък от хидрокрекинг (*H-Oil* BO). Отстраняването на атмосферния газьол (фракция 287-360°C; 8.5 vol.%) от УВБО, както може да се види от данните в таблица 3, не оказва никакво влияние върху колоидната стабилност на УВБО, като се има предвид, че отстраняването на вакуумния газьол (фракция 360-540°C; 29.3 vol.%) доведе до повишаване на S-стойност от 1.48 до 1.59. Същата тенденция се наблюдава и при отстраняването на вакуумния газьол (360-540°C; 18.0 vol.%) от *H-Oil* BO; S-стойността достига от 1.18 до 1.26. От тези данни може да се заключи, че вакуумният газьол (ВГ) оказва отрицателно влияние върху колоидната стабилност на УВБО и *H-Oil* BO, докато атмосферният газьол няма ефект върху колоидната стабилност на остатъците.

Колкото по-високо е съдържанието на арени и смоли, толкова по-голяма е разтварящата способност на малтеновата фракция. Добавянето на 18% ТКГ (съдържание на аренови въглеводороди = 87 wt.%) към *H-Oil* BO (фракция 540°C) повишава S_o от 0.866 до 0.908, което води до повишаване на общата колоидна стабилност, изразена чрез S-стойността на *H-Oil* BO (фракция 540°C) от 1.26 до 1.31.

Таблица 3 Физикохимични свойства на УВО, УВБО и *H-Oil* BO

Свойство	УВО	УВБО	<i>H-Oil</i> BO
ρ^{15} , g/cm ³	1.0038	1.0139	1.018
S, wt.%	2.88	2.9	1.2
CCR, wt.%	18.3	20.9	18.5
μ при 80°C, mPa.s	5495	354	763
S-стойност	3.75	1.48	1.18
S-стойност на АО (360°C+)		1.48	
S-стойност на BO (540°C+)		1.59	1.26
S-стойност на BO (540°C+)+18% ТКГ			1.31
S_a	0.749	0.511	
S_o	0.939	0.724	
S_a на BO 540°C		0.526	0.31
S_o на BO 540°C		0.753	0.866
S_a на BO (540°C+)+18% ТКГ			0.304
S_o на BO (540°C+)+18% ТКГ			0.908
S-стойност на деасфалтизата	5	3.54	3.54
S_a на деасфалтизата		0.78	
S_o на деасфалтизата		0.726	
Седименти, wt.%	0	0.05	0.2

Таблица 3 Физикохимични свойства на УВО, УВБО и *H-Oil* ВО (Продължение)

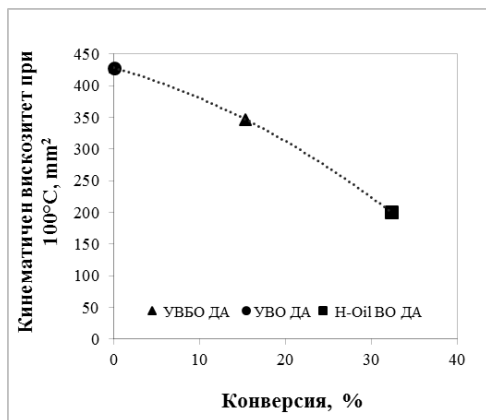
Свойство	УВО	УВБО	<i>H-Oil</i> ВО
НАСА (ASTM D-2007), wt.%			
Наситени	17.1	29.7	18.3
Смоли	20.0	13.8	26.3
C ₅ Асф	18.3	13.9	22.7
C ₇ Асф	7.8	13.4	13
ИКН	0.33	0.76	0.48
Симулантна дестилация, wt.%			
	°C	°C	
НК	426	291	
5	501	353	
10	521	382	
16	540	405	
30	573	445	
50	612	507	
70	655	577	
90	706	672	
95	723	704	
КК	745	742	
Дестилация по ASTM D11160, vol.%			
		°C	°C
НК		287	410
5		327	479
8.5		360	
10		371	511
15		417	531
20		457	545
22			550
25		488	
30		512	
35		531	
37.8		540	
Конверсия до 360°C, %		15.4	32.3
Конверсия до 540°C, %		35.7	60.0

Изглежда, обаче, че разтворимостта на асфалтените (Sa) има по-голямо въздействие върху колоидната стабилност на остатъка от разтварящата сила на малтените (So). Ако се направи сравнение между S-стойността, Sa и So на УВБО и *H-Oil* ВО, може да се отбележи, че Sa на УВБО е с 0.201 по-висока от Sa на *H-Oil* ВО; So на УВБО е с 0.382 по-ниска от So на *H-Oil* ВО и в крайна сметка S-стойността на УВБО е с 0.28 по-висока от S-стойността на *H-Oil* ВО.

С други думи подобрението с 0.382 на S_o не може да преодолее влошаване с 0.201 на S_a , което води до окончателното намаляване на S -стойността с 0.28. Въз основа на тези констатации, може да се направи извода, че наблюдаваното по-рязко понижаване на S -стойността, с повишаване на конверсията на вакуумни остатъци с по-високата колоидна стабилност, изобразени на фигура 4 е най-вероятно резултат от рязко понижаване на S_a , отколкото резултат от по-рязкото понижаване на S_o .

Молекулната маса на асфалтените намалява с повишаване на конверсията. Интересно е да се разбере дали малтеновата фракция също променя своята молекулна маса с увеличаване на термичната конверсия. Известно е, че средната молекулна маса на тежка остатъчна нефтена фракция, е строго свързана с кинематичния вискозитет. За да се определи възможната промяна на молекулната маса на малтеновата фракция с изменение на термичната конверсия, бяха отдестилирани всички фракции, кипящи под 540°C на УВО, УВБО и $H\text{-Oil}$ ВО, след това беше извършена деасфалтизация с n -хептан и измерени кинематичните вискозитети на получените деасфалтизати.

Фигура 8 показва връзката между кинематичния вискозитет на деасфалтизата и степента на термична конверсия. Тези данни ясно показват, че повишаването на термичната конверсия води до понижаване на вискозитета на деасфалтизатите.



Фигура 8 Изменение на кинематичния вискозитет на деасфалтизата с повишаване на термичната конверсия

От данните на фигура 8 може да се заключи, че с напредъка на термичното превръщане, подобно на асфалтените, малтеновата фракция понижава своята молекулна маса.

III. Изследване зависимостта на вискозитета на висбрекинг остатъка и конверсията от качеството на суровината

След като изследвахме поведението на нефтени остатъци при тяхното термичното превръщане в лабораторни условия, бяха проведени и изследвания в промишлени условия. Те целяха оценка влиянието на преработването на различни видове суровини върху степента на превръщане, както и върху стойността на вискозитета на неконвертирания остатък при висбрекинг. Вакуумен остатък *REBCO* и негови смеси с други вакуумни остатъци (75% *REBCO*/25% друг *BO*; 30% *REBCO*/30% *Basrah*/40% *El Bouri*; 35% *RasGharib*/10% *Kirkuk*/10% *Kazakh*/45% *REBCO*) бяха преработени в инсталацията за висбрекинг в ЛНХБ.

III.1. Връзка между вискозитета на суровината за висбрекинг и вискозитета на висбрекинг остатъка

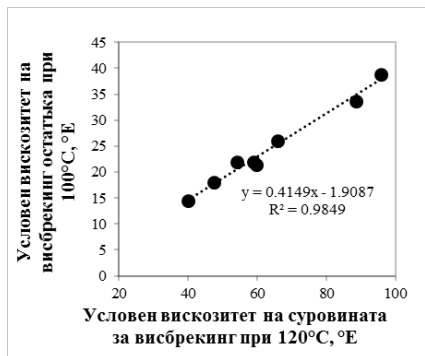
В таблица 4 са обобщени данни за условните вискозитети при 120°C и динамичните вискозитети (70% вакуумен остатък (*BO*)/ 30% тежък каталитичен газьол (*ТКГ*)) при 80°C на смесите от вакуумни остатъци. Тези данни бяха сравнени с условния вискозитет на висбрекинг остатъка при 100°C, съдържащ около 8 vol.% дизелова фракция, получен при преработване на посочените по-горе смеси от вакуумни остатъци в инсталацията за висбрекинг в ЛНХБ.

Таблица 4 Данни за условните вискозитети на смесите от вакуумни остатъци при 120°C и динамичните вискозитети на смесите 70% *BO*/30% *ТКГ* при 80 °C

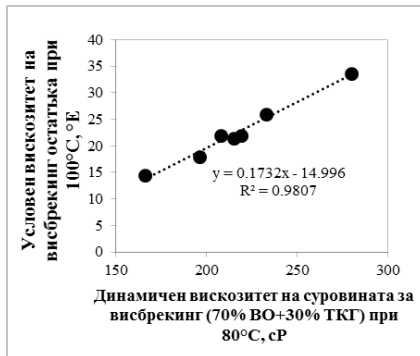
Смес от вакуумни остатъци	η при 120°C, °E	μ (70% <i>BO</i> / 30% <i>ТКГ</i>) при 80°C, cP
100% <i>REBCO</i>	47.5	196
75% <i>REBCO</i> / 25% <i>Kirkuk</i>	58.9	219
75% <i>REBCO</i> / 25% <i>Basrah</i>	59.6	215
75% <i>REBCO</i> / 25% <i>Tomsk</i>	66.0	233
75% <i>REBCO</i> / 25% <i>RAYG</i>	54.2	208
75% <i>REBCO</i> / 25% <i>Varanday</i>	39.9	166
30% <i>REBCO</i> / 30% <i>Basrah</i> / 40% <i>El Bouri</i>	95.8	268
35% <i>RasGharib</i> / 10% <i>Kirkuk</i> / 10% <i>Kazakh</i> / 45% <i>REBCO</i>	88.7	280

Зависимостите между условния и динамичен вискозитет на суровината за висбрекинг и условния вискозитет на висбрекинг остатъка измерен при 100°C са представени на фигури 9 и 10. Данните на фигура 9 показват, че условният вискозитет на висбрекинг остатъка корелира добре с вискозитета на суровината за висбрекинг. Квадрата на корелационния

коэффициент ($R^2=0.9849$) между условия вискозитет на суровината за висбрекинг измерен при 120°C и условия вискозитет на висбрекинг остатъка измерен при 100°C е индикатор за много силна връзка. Данните от фигура 10 също показват, че съществува силна връзка между динамичния вискозитет на суровината за висбрекинг разтворена с 30% ТКГ, измерен при 80°C и условия вискозитет на висбрекинг остатъка, измерен при 100°C ($R^2 = 0.9807$).



Фигура 9 Връзка между вискозитетите на суровината за висбрекинг и висбрекинг остатъка със съдържание на 8 vol.% дизелова фракция



Фигура 10 Връзка между динамичния вискозитет на суровината за висбрекинг (70% ВО смесен с 30% ТКГ) и условия вискозитет на висбрекинг остатъка със съдържание на 8 vol.% дизелова фракция

Невъзможно беше да се измерят условните вискозитети на вакуумен остатък *RasGharib* и ВБО 35%*RasGharib*/10% *Kirkuk*/10% *Kazakh*/45% *REBCO* при 120°C , поради липса на течливост на тези вакуумни остатъци при тази температура.

Основавайки се на данните за условните вискозитети при 120°C на изследваните вакуумни остатъци и динамичните вискозитети на техните смеси с 30% ТКГ беше изведено уравнение имащо следния вид (фигура 11):

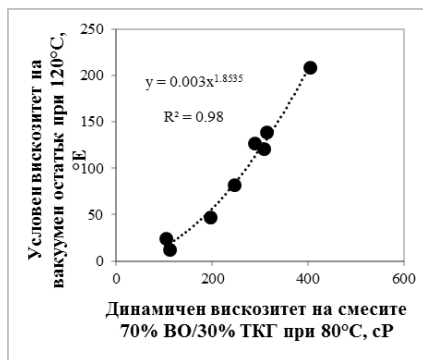
$$\eta, 120^\circ\text{C} = 0.003 \times \mu^{1.8535} \quad R^2=0.981 \quad (11)$$

където,

η = условен вискозитет на вакуумен остатък при 120°C , $^\circ\text{E}$

$\mu_{70\% \text{ВО}/30\% \text{ТКГ}}$ = динамичен вискозитет на смес 70% ВО /30% ТКГ при 80°C , cP

Получените резултати предполагат, че висбрекинг остатъците, които са с еднакво съдържание на фракция кипяща до 360°C (около 8 vol.%) корелират с вискозитета на вакуумния остатък, който захранва инсталацията за висбрекинг.



Фигура 11 Връзка между динамичните вискозитети на смесите 70% ВО/30% ТКГ и условните вискозитети на осем от изследваните вакуумни остатъци

III.2. Връзка между свойствата на суровината за висбрекинг и конверсията и конверсията и до продукти кипящи под 360°C в инсталацията за висбрекинг в ЛНХБ

Достигнатите конверсии, осигуряващи производството на стабилно котелно гориво при преработване на вакуумен остатък *REBCO* и седемте негови смеси с други вакуумни остатъци, са посочени в таблица 5. Трябва да се отбележи, че тези конверсии са получени при една и съща стойност на колоидна стабилност на висбрекинг остатъците и при различна твърдост на режима на работа на инсталацията за висбрекинг. Тези данни показват, че конверсията се изменя между 15.0% и 18.6%.

С цел да се разкрие кои свойства на суровината влияят на конверсията, беше съставена корелационна матрица, която е представена в таблица 6. От тези данни се вижда, че сред всички изследвани свойства на суровините, най-голямо влияние върху термичната конверсия оказват съдържанието на сяра и водород. Корелационният коефициент на конверсията със съдържанието на сяра в остатъка е $R=-0.85$, докато този на конверсията със съдържанието на водород е $R=0.72$. Другите свойства на суровината имат относително ниски корелационни коефициенти с конверсията и следователно може да се счита, че те имат незначително влияние върху конверсията на вакуумния остатък. Тези данни предполагат, че колкото е по-високо съдържанието на водород в остатъка, толкова по-висока конверсия може да бъде постигната.

Таблица 5 Конверсии на изследваните суровини за висбрекинг при постоянна колоидна стабилност на висбрекинг остатъка (S-стойност между 1.43 и 1.48)

Суровини за висбрекинг	Конверсия по продуктите кипящи под 360°C, %	Разход на суровина, t/h	ПОС, h ⁻¹	Температура на изход от пещта, °C
100% REBCO	17.2	172	1.79	454
75% REBCO/ 25% Kirkuk	15.4	173	1.80	450
75% REBCO/ 25% Basrah	15.0	157	1.64	448
75% REBCO/ 25% Tomsk	18.1	183	1.91	453
75% REBCO/ 25% RAYG	16.5	188	1.96	455
75% REBCO/ 25% Varanday	18.6	157	1.64	451
30% REBCO/ 30% Basrah / 40% El Bouri	15.5	195	2.03	453
35% RasGharib/ 10% Kirkuk / 10% Kazakh/ 45% REBCO	15.8	203	2.11	453

По-високото съдържание на водород означава по-ниско съдържание на полиядрени аренови въглеводороди (по-ниско съдържание на смолно-асфалтови вещества), които могат да бъдат източник на проблеми с колоидната стабилност на остатъка. Намалването на тяхното количество може да окаже положително влияние върху колоидната стабилност на неконвертирания остатък и следователно върху конверсията при постоянна колоидна стабилност на неконвертирания остатък.

Повече от половината сяра в тежките нефтени фракции присъства под формата на производни на тиофена. Останалата част се състои предимно от термично реактивни сулфиди (циклични тетрахидротиофени и ациклични тиоетери), които могат да служат като инициатори на свободно радикалови реакции. Присъстващите във вакуумния остатък термично реактивни серни съединения могат да повишат скоростта на поликондензационните и полимеризационните реакции, водейки по този начин до по-бързото повишаване на колоидната стабилност на неконвертирания остатък с повишаване на конверсията на остатъка. Като се има предвид, че твърдостта на режима в промишлената инсталация за висбрекинг се контролира чрез колоидната стабилност на неконвертирания остатък, измерена чрез S-стойността, по-ниската S-стойност на висбрекинг остатъка ще доведе до понижаване на твърдостта на режима и в следствие до по-ниска конверсия. Това предположение, може да обясни връзката между съдържанието на сяра в суровината за висбрекинг и конверсията ($R=-0.85$).

С цел оценка на влиянието на свойствата на суровината върху конверсията приложихме и нов математичен подход – интеркритериален анализ. Прилагайки този анализ за настоящите данни получихме резултати, които са подобни на тези от корелационния анализ (таблица 6).

Таблица 6 Корелационна матрица между свойствата на суровината за висбрекинг и конверсията

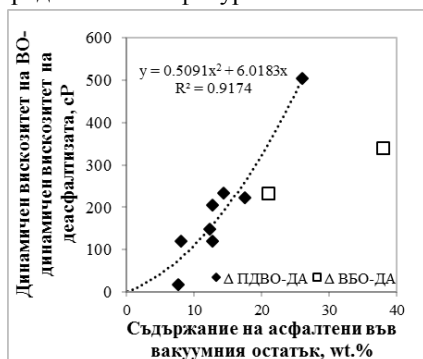
	S-стойност	Sa	So	S, %	Нас, %	Ар, %	См., %	C ₇ -Асф,%	C ₅ -Асф,%	H	N	Конверсия,%
S-стойност	1											
Sa	0.85	1										
So	0.78	0.34	1									
S, %	-0.77	-0.59	-0.68	1								
Нас, %	0.53	0.64	0.19	-0.60	1							
Ар, %	0.83	0.85	0.46	-0.61	0.32	1						
См, %	-0.56	-0.85	-0.01	0.13	-0.46	-0.61	1					
C ₇ -Асф,%	-0.86	-0.87	-0.49	0.81	-0.70	-0.88	0.54	1				
C ₅ -Асф,%	-0.72	-0.85	-0.27	0.75	-0.64	-0.87	0.54	0.95	1			
H	0.74	0.62	0.58	-0.92	0.84	0.53	-0.26	-0.84	-0.73	1		
N	0.18	-0.29	0.69	-0.10	-0.18	-0.25	0.33	0.23	0.48	0.09	1	
Конверсия,%	0.42	0.17	0.55	-0.85	0.33	0.29	0.26	-0.48	-0.43	0.72	0.20	1

Интеркритериалният анализ разкрива, че освен съдържанието на сярата и водород във вакуумния остатък, конверсията, също така, силно зависи от разтварящата способност на малтените във вакуумния остатък (S_0).

Съдържанието на водород и разтварящата способност на малтените във вакуумния остатък имат 75% слаб положителен консонанс с конверсията, докато съдържанието на сярата във вакуумния остатък има 25% слаб отрицателен консонанс. В съответствие със скалата развита за интеркритериалния анализ, статистически значима зависимост между изследваните параметри съществува, когато двойки параметри имат положителен консонанс в обхвата 75-100% и негативен консонанс между 0 и 25%.

В нашият случай, конверсията на вакуумните остатъци (суровини за висбрекинг) в промишлената инсталация е статистически зависима от три свойства на суровината: съдържание на сярата, съдържание на водород и разтварящата способност на малтените (S_0).

Количеството на асфалтените във висбрекинг остатъка е по-високо от това на асфалтените в суровината за висбрекинг, което е и причина за по-високия вискозитет на висбрекинг остатъка. За да оценим влиянието на съдържанието на асфалтените върху вискозитета на вакуумния остатък, изследваните вакуумни остатъци бяха деасфалтизирани с н-хептан и беше измерен динамичния вискозитет при 80°C на смесите 70% деасфалтизиран вакуумен остатък (ДАВО)/30% ТКГ. След това разликата между динамичните вискозитети на смесите 70% ВО /30% ТКГ и смесите 70% ДАВО/30% ТКГ беше сравнена със съдържанието на асфалтени във вакуумните остатъци, за да се елиминира ефектът от вискозитета на малтената фракция върху вискозитета на целия ВО. Влиянието на количеството на асфалтените върху вискозитета на нефтения остатък е представено на фигура 12.



Фигура 12 Връзка между съдържанието на асфалтени и понижаването на вискозитета при отстраняване на асфалтените от пряко дестилатен вакуумен остатък (ПДВО) и висбрекинг остатък

Тези данни показват, че нарастването на вискозитета на вакуумния остатък с повишаването на съдържанието на асфалтени в прякодестилатни вакуумни остатъци (ПДВО) може да се опише чрез полином от втора степен.

Но както се вижда от данните на фигура 12, вторичните вакуумни остатъци (ВБО) се отклоняват от регресионната права построена за връзката съдържание на асфалтени – вискозитет за ПДВО, показвайки по-слаба зависимост на нарастване на вискозитета с нарастване на съдържанието на асфалтени. Тази по-слаба зависимост може да е резултат от по-ниската молекулна маса на конвертиралите асфалтени или е резултат от различната химична структура в сравнение с първичните асфалтени.

Малтеновата фракция на различните вакуумни остатъци също показва широко изменение на вискозитета. Най-високият измерен вискозитет е този на малтеновата фракция (разтворена с 30% ТКГ) от вакуумен остатък *Tomsk* = 171 сР, докато най – ниският вискозитет е на малтенова фракция (разтворена в 30% ТКГ), получена от висбрекинг остатъка 35% *RasGharib*/10% *Kirkuk*/10% *Kazakh*/45% *REBCO* = 45 сР. Тези данни предполагат, че вискозитета на вакуумния остатък зависи не само от количеството на асфалтените и техните свойства, но и от вискозитета на малтеновата фракция.

IV. Изследване работата на инсталацията за хидрокрекинг в кипящ слой при преработване на вакуумен остатък Урал и негови смеси с вакуумен газьол и атмосферен остатък

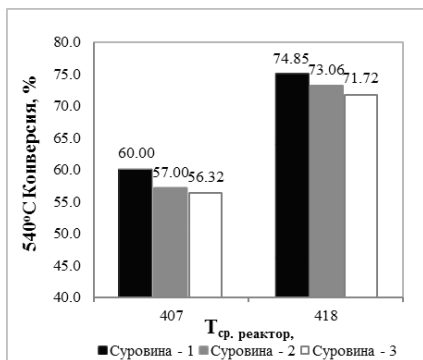
Хидрокрекингът е друг процес, при който конверсията на тежките нефтени остатъци се основава на термично превръщане. Основните суровини за процеса хидрокрекинг са вакуумни остатъци, кипящи над 540°C. Имайки предвид, че съществуващите инсталации за вакуум дестилация в ЛНХБ не могат да осигурят достатъчно количество суровина, за да се достигне проектният капацитет на инсталацията за хидрокрекинг *H-Oil*, беше необходим алтернативен подход. За да може инсталацията да работи при пълния си капацитет, е необходимо режима на работа на инсталацията за вакуум дестилация да бъде променен, така че във вакуумния остатък да се включва част от получавания вакуумен газьол. В литературата, обаче, липсват данни относно влиянието на съдържанието на дестилатни фракции в остатъчна нефтена суровина върху възможно достижимата степен на превръщане при хидрокрекинг в кипящ слой, разпределението на добивите от продукти и тяхното качество. От друга страна е известно, че повишаването на съдържанието на нискокипяща фракция с високо съдържание на наситени въглеводороди в остатъчните нефтени фракции, влошава тяхната колоидна стабилност, което може да доведе до понижаване на конверсията.

За да се изясни този въпрос, беше проведен хидрокрекинг на три суровини (Суровина 1 (100% вакуумен остатък); Суровина-2 (смес 75%

вакуумен остатък/25% тежък вакуумен газьол) и Суровина-3 (смес от 50% вакуумен остатък/50% атмосферен остатък)) в пилотна инсталация. Впоследствие бяха проведени и тестове в промишлената инсталация за хидрокрекинг *H-Oil* в ЛНХБ при преработване на 100% ВО и смес 86% ВО и 14% ТВГ.

IV.1. Реакционна способност на изследваните суровини за хидрокрекинг в кипящ слой

Данните от тестовете, проведени в пилотната инсталация за хидрокрекинг показват, че прибавянето на фракция с по-ниска температура на кипене към суровината има отрицателно влияние върху конверсията на остатъка (фигура 13). Прилагането на кинетично уравнение от първи или втори порядък за данните показани на фигура 13 позволява да се определят скоростните константи и активиращите енергии. Техните стойности са представени в таблица 7. Тези данни показват, че активиращите енергии на трите тествани суровини за хидрокрекинг са почти еднакви (E_a - 150 kJ/mol за реакции от първи порядък и E_a - 240 kJ/mol за реакции от втори порядък). По-ниската реакционна способност на по-леките суровини се обяснява с по-ниската стойност на предекспоненциалния фактор.



Фигура 13 Конверсия при изследваните суровини: Суrowина-1, Суrowина-2 и Суrowина-3 при температури 407 °C и 418 °C в пилотната инсталация за ХККСВО

Лабораторните данни от пилотната инсталация за хидрокрекинг са недостатъчни, за да бъдат направени заключения за порядъка на реакцията, както и за стойностите на кинетичните параметри. Проведен е експеримент при две температури на процеса.

Тестове в промишлената инсталация за хидрокрекинг *H-Oil* в ЛНХБ са при няколко различни реакционни времена (чрез вариране на разхода на суровина и по този начин и приведените обемни скорости).

Таблица 7 Кинетични параметри, изчислени от данните, получени от пилотна инсталация при конверсия на трите изследвани суровини

Порядък на реакцията	Параметър	Единица	Суровини		
			Суровина - 1	Суровина - 2	Суровина - 3
1 ^{-ви}	E _a	kJ/mol	146	177	150
	k ₁ ⁴¹⁸	h ⁻¹	0.3451	0.3279	0.3158
	k ₁ ⁴⁰⁷		0.2291	0.2110	0.2071
2 ^{-ри}	E _a	kJ/mol	243	254	240
	k ₂ ⁴¹⁸	l mol ⁻¹ h ⁻¹	0.774	0.678	0.634
	k ₂ ⁴⁰⁷		0.375	0.331	0.322

В това изследване кинетиката на хидрокрекинг на нефтени остатъци е оценена чрез диференциално уравнение (12).

$$\frac{d[1-X]}{dt} = -k_i^T [1-X]^n \quad (12)$$

$$\int_{[1-X]_{t_0}}^{[1-X]_t} \frac{d[1-X]}{[1-X]^n} = -k_i^T \int_{t_0}^t dt \quad (13)$$

$$\frac{[1-X]^{-n+1}}{-n+1} \Big|_{[1-X]_{t_0}}^{[1-X]_t} = -k_i^T t \Big|_{t_0}^t \quad (14)$$

$$\frac{[1-X]_t^{-n+1}}{-n+1} - \frac{[1-X]_{t_0}^{-n+1}}{-n+1} = -k_i^T (t - t_0) \quad (15)$$

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k_i^T t \text{ или } \ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k_i^T \frac{1}{\text{ПОС}} \quad (16)$$

$$\left(\frac{X}{1-X}\right) = k_i^T t \text{ или } \left(\frac{X}{1-X}\right) = k_i^T \frac{1}{\text{ПОС}} \quad (17)$$

където,

ПОС е приведена обемна скорост, h⁻¹;

k_i^T е скоростната константа на реакцията при температура T и порядък на реакцията i в min⁻¹ или в h⁻¹ за i=1 или в единици l mol⁻¹h⁻¹ или l mol⁻¹min⁻¹ за i≠1;

n е порядък на реакцията;

$[1 - X]$ е масата на неконвертирания вакуумен остатък;
 t и $t_0=0$ min. или h, реакционно време;

Уравнение (13) е интегралната форма на уравнение (12) Уравнение (15) е решение на интеграла в уравнение (13) и е използвано за изчисляване порядъка на реакцията, който най-добре съответства на промишлените данни. Уравнения (16) и (15) са решения на интеграла в уравнение (13), съответно за реакция от първи и втори порядък.

Активиращите енергии (E_a) за първи, втори и дробен порядък на процеса на превръщане на вакуумния остатък бяха получени чрез линейната форма на уравнението на Арениус:

$$\ln k_i^T = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (18)$$

По време на промишлените тестове в инсталацията за хидрокрекинг на ЛНХБ бяха избрани три средни температури на двата реактора (405, 410, 418°C), а разхода на суровина варира между 176 и 312 t/h (ПОС се изменя между 0.141 и 0.250 h⁻¹). В таблица 8 са обобщени данните за разхода на суровина, приведената обемна скорост (ПОС), реакционно време (= 1/ПОС) и конверсията до продукти кипящи под 540°C.

Таблица 8 Технологични параметри на инсталацията за хидрокрекинг *H-Oil* в ЛНХБ, използвани за изчисляване на кинетичните параметри

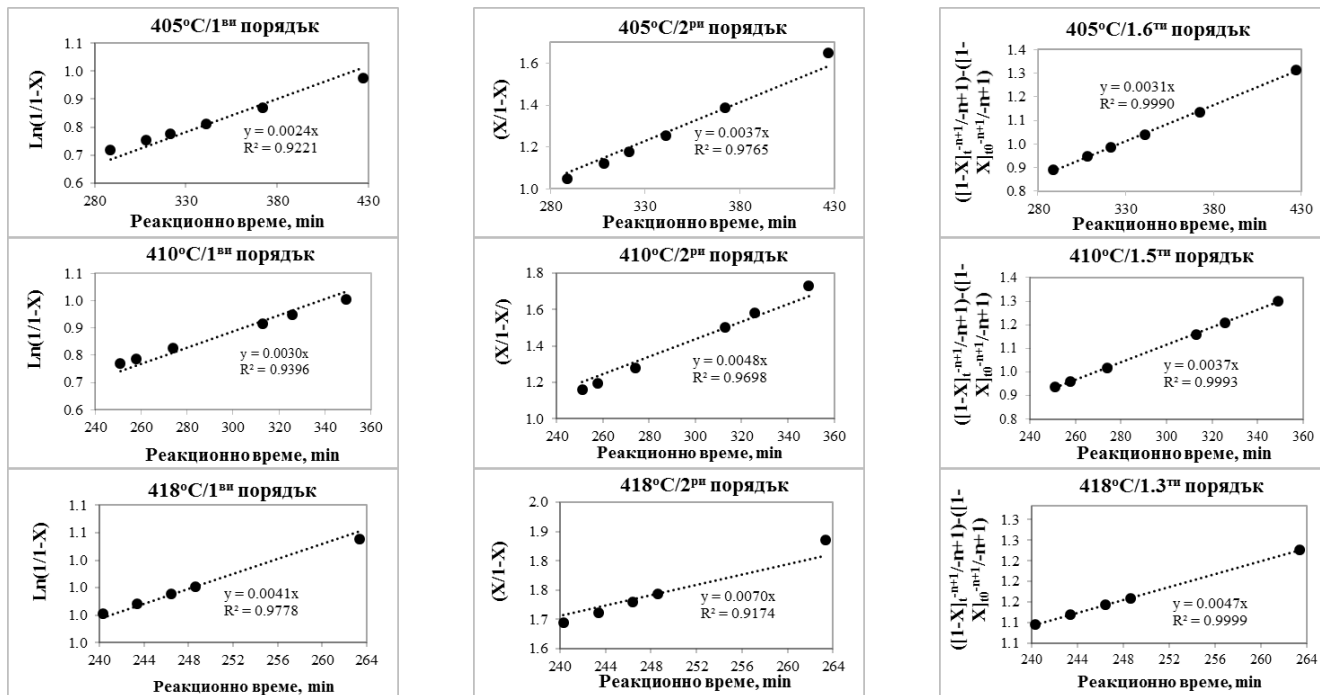
Средна температура в реакторите, °C	Капацитет, t/h	ПОС, h ⁻¹	Реакционно време, min	Конверсия, %
405	260.0	0.208	288.6	51.2
	233.3	0.187	321.7	54.0
	175.8	0.141	426.9	62.3
410	298.9	0.239	251.1	53.8
	230.4	0.184	325.8	61.2
	215.0	0.172	349.1	63.4
418	312.3	0.250	240.3	62.6
	301.9	0.241	248.6	63.6
	285.0	0.228	263.3	65.5

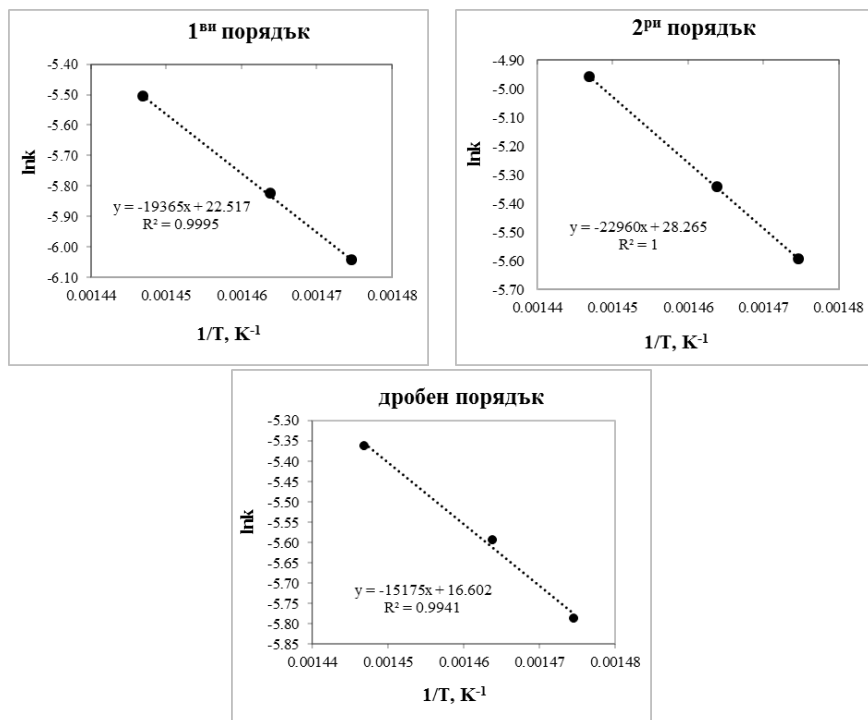
Тези данни заедно с уравнения (16) и (17) са използвани, за да се провери кой порядък на реакцията (първи или втори) най-добре описва връзката на конверсията на остатъка с реакционното време. Също така данните от таблица 8, заедно с уравнение (15) са използвани, за да се определи кой порядък на реакцията най-добре отговаря на зависимостта на конверсията на остатъка от реакционното време. Фигура 14 графично представя връзката на конверсията на остатъка с реакционното време за порядъци: $n = 1$, $n = 2$ и дробен. От графиките се вижда, че кинетичното уравнение за реакции от втори порядък по-добре описва връзката на конверсията на остатъка с реакционното време за температури 405 и 410°C ($R^2=0.9765$ и 0.9698 за втори порядък и $R^2=0.9221$ и 0.9396 за първи порядък), докато кинетичното уравнение за реакции от първи порядък по-добре описва връзката при температура 418°C ($R^2=0.9778$ за първи порядък и $R^2=0.9174$ за втори порядък). Всъщност, порядъка на реакцията, който най-добре съответства на експерименталните резултати ($R^2 > 0.999$) се изменя между 1.3 и 1.6 за трите различни температури.

Активиращите енергии и предекспоненциалните фактори са получени от уравнението на Арениус, както е показано на фигура 15, приемайки първи, втори или дробен порядък на реакцията (виж фигура 14).

В таблица 9 са представени стойностите на определените активиращи енергии и предекспоненциални фактори за трите порядъка на реакцията (първи, втори и дробен). От тези данни се вижда, че активиращите енергии, определени на база данните от теста в промишлената инсталация, са малко по-високи от тези определени от данните, получени от лабораторните експерименти (161 kJ/mol в сравнение с 146 kJ/mol за първи порядък, докато за втори порядък, активираща енергия, определена на база на данните от лабораторните експерименти е по-висока от тази получена от данните от промишлената *H-Oil* инсталация (240 kJ/mol в сравнение с 191 kJ/mol). Най-ниската активираща енергия ($E_a=126$ kJ/mol) е получена за дробния порядък на реакцията. Кинетичните параметри, получени на база на данните от теста в промишлената инсталация може да се считат за по-представителни, тъй като те са основани на по-голяма експериментална база данни. По отношение на порядъка на реакцията, кинетика от първи порядък не описва адекватно термичната конверсия на остатъчни фракции, които съдържат множество различни компоненти с различни реакционни способности. Дробен (1.5) или втори порядък на термично превръщане по-добре отразява разнообразието от реакционни способности на съединенията съставляващи остатъчна нефтена фракция.

Фигура 14 Стойности на скоростните константи при температури 405, 410 и 418°C, за различен порядък при процеса хидрокрекинг *H-Oil*





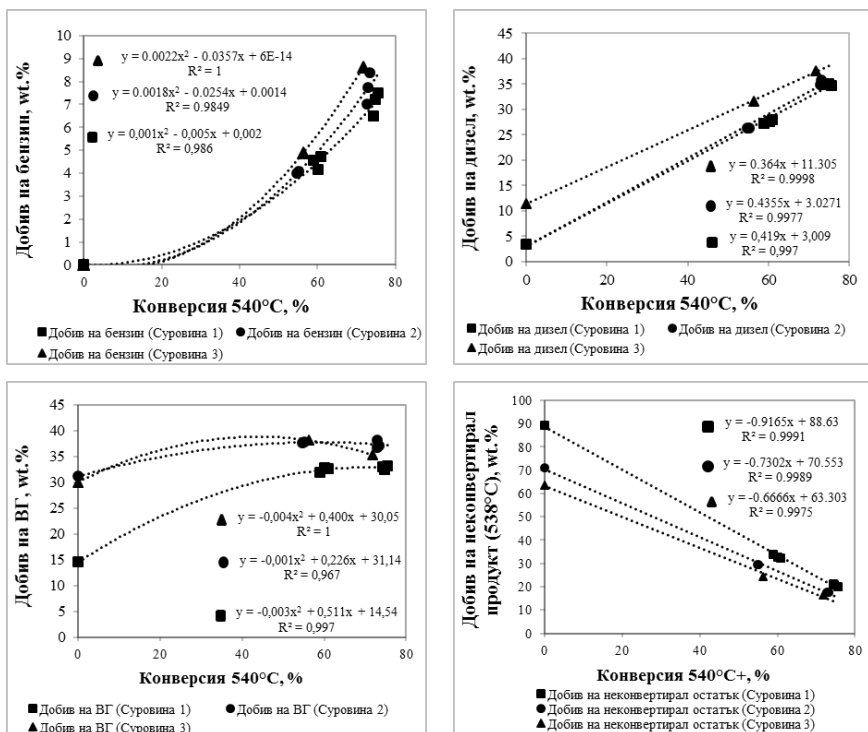
Фигура 15 Права на Арениус, представляваща зависимост между $\ln k$ и $1/T$ за данните от инсталация *H-Oil*

Таблица 9 Скоростни константи, активиращи енергии, предекспоненциални фактори при хидрокрекинг в инсталацията *H-Oil*, получени за различните порядъци

Реакционна температура, °C	Скоростни константи		
	1 ^{ви} , s ⁻¹	2 ^{ри} , 1 mol ⁻¹ s ⁻¹	дробен
405	0.1424	0.2233	0.1840
410	0.1774	0.2873	0.2233
418	0.2441	0.4224	0.2814
Ea, kJ/mole	161	191	126
Предекспоненциален фактор (A)	6.01*10 ⁹	1.89*10 ¹²	1.62*10 ⁷

IV.2. Селективност по продуктите при хидрокрекинг на изследваните суровини

На фигура 16 са представени графики, изобразяващи връзката между добива на продукт и конверсията на остатъка, отнасящи се за лабораторното тестване в пилотната инсталация за хидрокрекинг в кипящ слой. Тези данни показват, че връзката между добивите на бензин и конверсията се описва най-добре с полином от втора степен за всяка една от трите суровини. Суровина-3 (50% ВО/50% АО) е с най-голям потенциал към получаване на светли фракции, кипящи в интервала на бензина, а тази, от която се получава най-малко бензин е Суровина-1 (100% ВО). Описаното поведение на трите изследвани суровини за хидрокрекинг е валидно за двете степени на твърдост на режима ($T_{\text{средна в реакторите}} = 418^{\circ}\text{C}/\text{ПОС} = 0.25 \text{ h}^{-1}$ и $T_{\text{средна в реакторите}} = 407^{\circ}\text{C}/\text{ПОС} = 0.25 \text{ h}^{-1}$).



Фигура 16 Селективност по продуктите за трите изследвани суровини за хидрокрекинг

Селективността на Суровина-1, Суровина-2 и Суровина-3 към получаването на дизел се описва най-добре от уравнението на права. Като се има предвид съдържанието на дизелова фракция (180°C–370°C) в изследваните суровини, може да се направи интерполация при най-високата твърдост на режима. Превръщането на Суровина-1 и Суровина-2 води до получаване на съответно 31.54 wt.% и 31.82 wt.% дизел и те са почти еднакви по селективност по получаване на дизел. При конверсията на Суровина-3 се получава 26.23 wt.% дизел и тя е най-малко селективна. При по-ниска твърдост на режима, най-селективната (24.26 wt.% получен дизел) суровина е Суровина-1 (100% ВО), следвана от Суровина-2 (75% ВО/25% ТВГ) - 22.96 wt.% получен дизел, а най-малко количество дизел (20.24 wt.%) се получава от Суровина-3 (50% ВО/50% АО). Суровина-1 се характеризира с по-висока склонност към получаване на ВГ. Средният добив на ВГ от тази суровина при $T_{\text{средна в реакторите}} = 418^{\circ}\text{C}$ и $\text{ПОС} = 0.25\text{h}^{-1}$ е 18.33 wt.%, като първоначалното съдържание (14.55 wt.% - таблица 16) на тази фракция в суровината е извадена от полученото общо количество (среден добив при най-висока твърдост на режима - 32.88 wt.%). Суровина-2 и Суровина-3 показват по-ниска селективност по получаване на ВГ (6.19 wt.% и 5.27 wt.%). Такава е тенденцията и при най-високата твърдост на режима на работа: добив на ВГ, получен от Суровина-1 е 17.89 wt.%, от Суровина-2 е 6.58 wt.% и от Суровина-3 е 8.09 wt.%. Връзката между добива на ВГ и конверсията се описва най-добре чрез полином от втора степен.

На таблица 10 е представено разпределението на добивите, интерполирани при постоянна конверсия (70 %) за трите суровини, изследвани в лабораторни условия.

Таблица 10 Добиви на продукти от лабораторен хидрокрекинг интерполирани при конверсия от 70%

Показател	Суровина 1	Суровина 2	Δ (1 – 2)	Суровина 3	Δ (1 – 3)
$T_{\text{средна за двата реактора}}$, °C	414	416		417	
Конверсия на фракция 540 °C+, %	70	70		70	
Кисел газ, wt. %	2.6	2.5	0.1	2.1	0.5
Горивен газ, wt. %	2.9	1.2	1.7	1.4	1.5
Бензин, wt. %	6.2	7.1	-0.9	8.2	-2.0
Дизел, wt. %	32.5	33.7	-1.2	36.9	-4.4
Вакуумен газьол, wt. %	32.7	37.4	-4.7	35.6	-2.9
Неконвертирал остатък, wt. %	24.6	19.7	4.9	17.4	7.2

Тези данни показват, че преработването на по-леки суровини в пилотна инсталация за хидрокрекинг в кипящ слой води до по-нисък добив на газови продукти, докато всички други добиви на продукти с изключение на неконвертиралния вакуумен остатък са по-високи.

Тези данни могат да бъдат използвани, за да се оцени конверсията на ВГ добавен към ВО при приготвянето на Суровина-2. Тази суровина съдържа 5% ТКГ, 3% шлам, 69% ВО и 23% ВГ (фракция 370-540°C). Добавените леки фракции (5% ТКГ + 3% шлам) съдържат 3.35% кипящи под 370°C и 4.65% кипящи в обхвата от 370-540°C. Ако приемем, че фракция 370-540°C не конвертира изобщо, поради високото съдържание на арени (>85%), добивът на ВГ (фракция 370-540°C) трябва да се понижи с 4.65%. Предполагайки, че добивът на ВГ е линейна функция от състава на суровината, следователно от суровина съдържаща 69% ВО се получава добив на ВГ: $ВГ = 0.69 * (32.7 - 4.65) = 19.35 \%$.

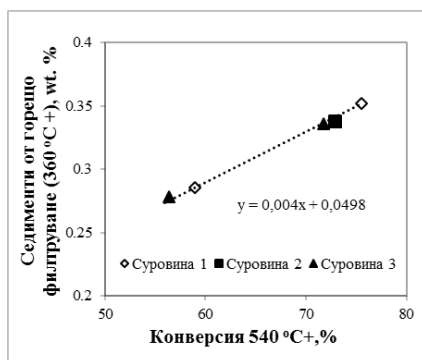
Тъй като Суровина-2 съдържа 23% ВГ, добивът на получения при преработване на тази суровина ВГ, се повишава с 13.4% ($37.4 - (4.65 + 19.35)$). Следователно добивът на ВГ от хидрокрекинг, който се получава от ВГ в суровината е равен на $13.4/23 * 100 = 58.3\%$. Тази стойност е добивът на ВГ от хидрокрекинг, получен от 100% ВГ. Следователно останалата част от ВГ ($100 - 58.3 = 41.7\%$) е тази превърната в по-ниско кипящи продукти (бензин и дизел). С други думи при 70%-на конверсия на ВО (фракция 540°C+), конверсията на ВГ (фракция 370-540°C) е 41.7%.

Преработването на по-леки суровини подобрява качеството на дизела и ВГ. Съдържанието на сяра и азот в дизела и ВГ е по-ниско, когато се преработват по-леките суровини (Суровина-2 и Суровина-3). В таблица 11 са представени по-подробно свойствата на трите вакуумни газьоли, получени от лабораторния хидрокрекинг на трите суровини.

Прибавянето на по-лека фракция, с по-високо съдържание на наситени въглеводороди към вакуумния остатък (суровина) се очаква да доведе до повишаване на седиментообразуването. Фигура 17 показва, че съдържанието на седименти в атмосферния остатък, получен от лабораторната инсталация за хидрокрекинг в кипящ слой, както се очаква, се увеличава с повишаване на конверсията за трите изследвани суровини. Атмосферният остатък, получен от по-леките суровини не показва повишаване на съдържанието на седименти в сравнение със съдържанието на седименти в атмосферния остатък, получен от 100% ВО. Следователно може да се направи заключение, че добавянето на прякодестилатна (540°C-) фракция в количество до 40% към ВО (суровина) няма да има негативно влияние върху степента на седиментообразуване в инсталацията за хидрокрекинг в кипящ слой.

Таблица 11 Свойства на вакуумните газоли, получени при преработване на Суровина-1; Суровина-2; Суровина-3 при хидрокрекинг в лабораторни условия

	ВГ от Суровина-1	ВГ от Суровина-2	ВГ от Суровина-3
ρ^{15} , g/cm ³	0.9354	0.9193	0.9153
Високотемпературна симулантна дестилация (ASTM D-7196),	Температури на кипене, °C		
wt. %			
НК	311	311	311
5	345	343	342
10	362	359	358
30	405	409	398
50	442	451	431
70	479	486	468
90	516	519	512
95	530	530	528
КК	564	559	568
Кw	11.63	11.88	11.82
Групов въглеродороден състав	wt.%	wt.%	wt.%
Наситени	41.0	56.6	58.0
Леки арени	12.0	14.5	13.8
Средни арени	10.0	6.7	6.7
Тежки арени	31.1	20.1	20.1
Смоли	5.9	2.1	1.4
Наситени+Леки арени	53.0	71.0	71.8



Фигура 17 Изменение на съдържанието на седименти в АО с конверсията при хидрокрекинг в пилотната инсталация

В таблица 12 са представени резултатите от промишления тест в инсталацията за хидрокрекинг *H-Oil* в ЛНХБ при преработване на 100% ВО и смес 86% ВО и 14% ТВГ. Суровината (100% ВО) се получава от инсталациите за вакуум дестилация (ВД-1 и ВД-2) в режим на работа, при който получаваният ВГ е с крайна температура на кипене 540°C.

Таблица 12 Резултати от преработването на 100% ВО и 86% ВО/14% ТВГ в промишлената инсталация за хидрокрекинг *H-Oil* в ЛНХБ.

	<i>H-Oil</i> суровина 100% ВО		<i>H-Oil</i> суровина 86% ВО/14% ТВГ	
Разход на суровина, t/h	240		280	
WABT 1 ^м реактор, °C	414		415	
WABT 2 ^м реактор, °C	406		406	
WABT Средна, °C	410		410	
Продукт	t/h	% от суровина	t/h	% от суровина
Газ, t/h	4.9	2.0	4.4	1.6
Бензин, t/h	16.2	6.8	19.1	6.8
Дизел, t/h	48.5	20.3	52.5	18.8
ВГ, t/h	83.8	35.0	112.2	40.1
ВО, t/h	89.9	37.6	96.1	34.4

Данните в таблица 12 показват, че подобно на лабораторните експерименти, при промишлените се получават по-малко газови продукти, когато суровината за хидрокрекинг съдържа 14% ТВГ. Производството на бензин, дизел и вакуумен газол се повишава, когато се преработва 86%ВО/14% ТВГ (280 t/h). Производството на неконвертирал вакуумен остатък също се повишава от 89.9 t/h при преработване на 100% ВО (240 t/h) до 96.1 t/h, когато се преработва 86%ВО/14% ТВГ (280 t/h) (повишение от 6.2 t/h). Това е индикатор за понижена конверсия, когато се преработва 86%ВО/14% ТВГ. Конверсия (540°C) при суровина 100% ВО (240 t/h) е 55.0 %, докато тя е 52.0 % при преработване на суровина 86%ВО/14% ТВГ (280 t/h). Конверсията на ТВГ в сместа 86% ВО/14% ТВГ при 280 t/h може да бъде изчислена чрез израза: $(40 - 28.4)/40 * 100 = 29\%$. Съдържанието на ТВГ в суровината е 40 t/h, докато 27.6 t/h е неконвертирания ВГ.

Интересно е да се отбележи, че съотношението между конверсията на ВО (540°C+) и конверсията на ВГ в промишлената инсталация е 1.8 (52/29). Това е много близко до 1.7 (70/41.7), което е измерено в при теста в лабораторната инсталация. По-ниско молекулния ВГ има по-ниска реакционна способност при хидрокрекинг в кипящ слой от ВО.

По-ниската конверсия регистрирана по време на хидрокрекинг на суровина 86%ВО/14% ТВГ може да се дължи на повишаването на разхода на суровина и съответстващото време на престой.

Чрез използване на установената връзка на конверсията с реакционното време и прилагайки кинетично уравнение от втори порядък беше определена конверсията при суровина 86% ВО/ 14% ТВГ - 55.8%, при разход от 240 t/h, както при преработване на 100% ВО. Следователно, при промишления експеримент не се наблюдава понижаване на конверсията на вакуумния остатък (540°C+), ако натоварването е еднакво по време на преработване на смеси на вакуумен остатък и ТВГ. Това е обяснимо, тъй като подрязването на ВГ в инсталацията за атмосферна дестилация ще повиши количеството на вакуумния остатък, който се преработва като смес на вакуумен остатък и ТВГ. Поради икономически причини е много трудно да се проведе промишлен тест при еднакво натоварване, когато количеството на наличната суровина (вакуумен остатък) за инсталацията за хидрокрекинг *H-Oil* е различно. Твърдостта на режима изразена чрез реакционната температура, може да бъде повишена, за да съответства на повишаване на натоварването.

По време на промишлените тестове в инсталацията за хидрокрекинг в ЛНХБ, съдържанието на седименти в крайното котелно гориво е в съответствие със спецификацията – 0.1 wt.%. Не е измерено повишение на съдържанието на седименти в неконвертирания остатък при преработване на смес 86% ВО/14% ТВГ. Съдържанието на седименти в неконвертирания остатък е около 0.2 wt.%, когато се преработват 100% ВО и суровината, която съдържа 14% ТВГ.

V. Влияние на съвместимостта между вакуумни остатъци от различен произход върху качеството на произвежданото котелно гориво

С цел изследване качеството на котелното гориво, получавано от ВО от *H-Oil*, са анализирани неговите физикохимични свойства. Резултатите от анализите показаха, че всички параметри на котелното гориво отговарят на спецификациите, с изключение на съдържанието на седименти, чиято стойност беше 0.39%, а след химично стареене тяхното съдържание не беше възможно да се измери.

Stratiev и сътруд. установяват, че премахването на дизеловата фракция (8.7%) и вакуумния газьол (56.8%) от атмосферния остатък от пилотната инсталация *H-Oil*, дава възможност на оставащия вакуумен остатък да премине през филтъра, без да остави седименти върху него, което предполага, че по-високото съдържание на вакуумен газьол в котелното гориво може да бъде причината за по-високото съдържание на седименти. Поради тази причина котелното гориво беше дестилирано в съответствие с ASTM D 1160, а остатъчната фракция кипяща над 540°C беше смесена с 20% ТКГ и беше измерено съдържанието на седименти. Това доведе до понижаване на седиментите от 0.39 до 0.08% във фракция 540°C+ от котелното гориво, а

съдържанието на седиментите след химично стареене на същата проба се понижи от >0.5 до 0.11 wt.% (таблица 13).

Таблица 13 Данни за дестилационните характеристики и съдържанието на седименти в котелното гориво извън спецификациите в което съдържанието на седименти е по-високо от 0.1 wt.%.

Котелно гориво		
ρ^{15} , g/cm ³	0.9962	
Физична дестилация ASTM D 1160		
vol.%	Температура на кипене, °C	
НК	257	
5	297	
10	333	
13.7	360	
15	369	
20	402	
25	436	
30	468	
35	498	
40	525	
43.8	540	Фракция 540°C+
Седименти, wt%	0.39	0.08
Седименти след химично стареене, wt%	> 0.5	0.11
S-стойност	1.292	
Sa	0.492	
So	0.656	

Данните в таблица 13 показват, че S-стойността на изследваната проба котелно гориво е 1.292, която попада близо до областта на несъвместимост. Премахването на дестилатната фракция (кипяща до 540°C) очевидно стабилизира останалата фракция - вакуумен остатък, което води до понижаване съдържанието на седиментите до 0.1%. Основавайки се на тези данни, котелното гориво, което не отговаря на спецификациите беше преработено чрез вакуум дестилация и подложено на висбрекинг при ниска твърдост на режима.

Освен това, бяха проведени експерименти със смеси от котелно гориво с ниско съдържание на седименти и котелното гориво неотговарящо на изискванията с и без антифаулинг добавки на *Nalco*. Резултатите от тези експерименти са представени в таблица 14. От тези данни се вижда, че за получаване на котелно гориво със седименти под 0.1% е необходимо приготвяне на смеси в съотношение 25% котелно гориво неотговарящо на

изискванията и 75% котелно гориво с ниско съдържание на седименти. Понататъшното повишаване на съдържанието на първото котелно гориво, води до повишаване на съдържанието на седименти над 0.1% след химично стареене.

Таблица 14 Съдържание на седименти в смеси от котелно гориво с ниско съдържание на седименти (0.01 wt.%) и котелно гориво с високо съдържание на седименти (0.39 wt.%) с и без прибавяне на химически антифаулинг добавки

Котелно гориво	Седименти, wt. %	Седименти след химично стареене, wt. %
Висококачествено котелно гориво (смес: висбрекинг остатък, ЛКГ, ТКГ и шлам	0.01	0.07
75% Котелно гориво/25% Котелно гориво със седименти от 0.39%	0.09	0.13
50% Котелно гориво/50% Котелно гориво със седименти от 0.39%	0.22	0.30
75% Котелно гориво/25% Котелно гориво със седименти от 0.39% + 200 ppm антифаулинг добавка	0.02	0.16
50% Котелно гориво/50% Котелно гориво със седименти от 0.39% + 200 ppm антифаулинг добавка	0.08	0.36

Използването на антифаулинг добавка понижава нивото на седименти дори под 0.1 wt.%, ако процентът на първото котелно гориво извън спецификациите в сместа е 50%. За съжаление, антифаулинг добавката не е способна да намали съдържанието на седименти след химично стареене. Изводът е, че антифаулинг добавка не може да се използва за подобряване на съдържанието на седименти в котелното гориво.

В следствие на едновременно опериране на инсталациите за висбрекинг и хидрокрекинг в ЛНХБ, беше произведено котелно гориво чрез смесване на неконвертирания остатък от висбрекинг, неконвертирания вакуумен остатък от *H-Oil*, ЛКГ, ТКГ и шлам от ККФ, в което съдържанието на седименти достигна 2.5 wt.%. Таблица 15 обобщава свойствата на неконвертирания остатък от висбрекинг, неконвертирания вакуумен остатък от хидрокрекинг (*H-Oil*) и получената от тях смес с добавените ЛКГ, ТКГ и шлам.

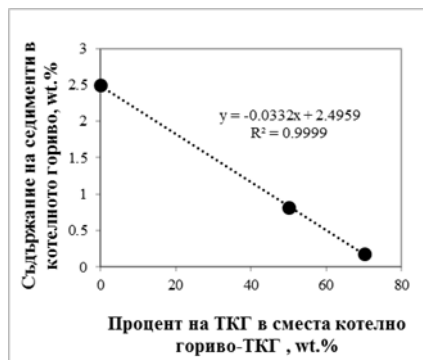
От тези данни се вижда, че независими един от друг, неконвертирания остатък от висбрекинг и неконвертирания вакуумен остатък от *H-Oil*, имат много ниско съдържание на седименти: 0.03 wt.% и 0.01 wt.%. Вакуумният остатък от *H-Oil* има много висока колоидна стабилност (*S*-стойност = 3.29), която е дори по-висока от тази на вакуумния остатък *REBCO*, който е суровина

за този процес (S -стойност = 3.243). Стабилността на остатъка от висбрекинг не е много висока (S -стойност = 1.409), но е по-висока от стойностите попадащи в региона на несъвместимост.

Таблица 15 Свойства на неконвертирания висбрекинг остатък, неконвертирания вакуумен остатък от *H-Oil* и получената от тях смес с добавени ЛКГ, ТКГ и шлам

Котелно гориво	Неконвертирал ВБО	Неконвертирал ВО от <i>H-Oil</i>	Котелно гориво (ВБО, <i>H-Oil</i> ВО, ЛКГ, ТКГ и шлам)
ρ^{15} , g/cm ³	0.9962	0.9394	0.9715
Седименти, wt. %	0.03	0.01	2.5
Седименти след химично стареене,	0.04	0.01	
S -стойност	1.409	3.290	1.156
Sa	0.554	0.768	0.55
So	0.628	0.764	0.52

Независимо от това, горивото, получено от сместа, която съдържа 45% висбрекинг остатък, 45% неконвертирал вакуумен остатък от *H-Oil*, 10% ЛКГ, ТКГ и шлам от ККФ, има S -стойност = 1.156. Тази стойност е типична за несъвместимите смеси. Това обяснява високата стойност на съдържанието на седименти в него (2.5 wt.%), която е много по-висока от определения по спецификация максимален лимит от 0.1 wt.%. Сместа 50% висбрекинг остатък и 50% неконвертирал остатък от *H-Oil* не може да премине през филтъра по време на измерване на съдържанието на седименти. То е толкова високо, че не може да бъде измерено. По този начин беше доказано, че причината за високото съдържание на седименти в котелното гориво е несъвместимостта между остатъка от висбрекинг и неконвертирания остатък от *H-Oil*. С цел да се разбере причината за несъвместимостта между остатъка от висбрекинг и неконвертирания остатък от *H-Oil*, бяха проведени допълнителни лабораторни анализи. Първоначално беше добавена антифаулинг добавка в количество от 400 ppm към получено котелно гориво чрез смесване на 45% висбрекинг остатък, 45% неконвертирал остатък от *H-Oil* и 10% ЛКГ и ТКГ. В резултат от прибавянето на добавката, съдържанието на седименти беше понижено от 2.5 wt.% до 0.88 wt.%, което е недостатъчно, за да се покрият спецификациите за стоково котелно гориво. Тогава към котелното гориво беше добавен ТКГ и резултатите от този експеримент са представени на фигура 18. От данните на фигура 18 се вижда, че е необходимо да се добави значително количество от ТКГ (повече от 2 пъти обемът на котелното гориво) към котелното гориво, имащо седименти 2.5 wt.%, за да се достигне съдържание на седименти от максимум 0.1 wt.%.



Фигура 18 Зависимост на съдържанието на седименти в котелното гориво (съдържание на седиментите - 2.5 wt.%) от съдържанието на ТКГ

Данните в таблица 15 показват, че остатъкът от висбрекинг и котелното гориво със свойства извън спецификациите, имат еднакви стойности на S_a , което предполага, че една от причините за несъвместимост на това котелно гориво е по-малката разтворимост на асфалтените във висбрекинг остатъка. Другата причина е по-малката разтваряща способност на малтеновата фракция ($S_o = 0.520$).

Също така беше определен и груповият въглеродороден състав на висбрекинг остатъка и на неконвертирания остатък от *H-Oil*. Резултатите от тези анализи (таблица 16) показват, че неконвертирания вакуумен остатък от *H-Oil* има много високо съдържание на наситени въглеродороди и следователно е слаб разтворител за асфалтените в остатъка от висбрекинг.

Таблица 16 Групов въглеродороден състав (НАСА) на висбрекинг остатъка и неконвертирания остатък от *H-Oil*

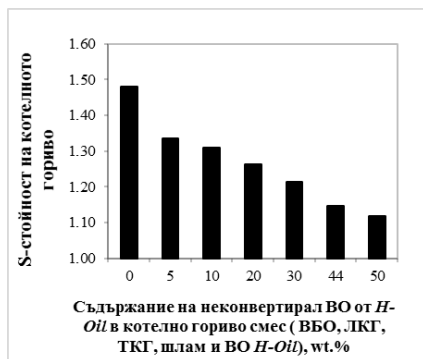
НАСА	ВБО	Неконвертирал ВО от <i>H-Oil</i>
Наситени, wt. %	36.00	54.32
Арени, wt. %	44.30	42.62
Смоли, wt. %	7.30	2.17
Асфалтени wt. %	12.40	0.89

Съдържанието на асфалтени в неконвертирания вакуумен остатък от *H-Oil* е много ниско (0.89 wt. %) и това може би е причината за високата стабилност на този неконвертирал остатък. Вероятно, причина за дестабилизирането на асфалтените от висбрекинг остатъка е добавянето на неконвертирания остатък от *H-Oil*, който е с високо съдържание на наситени въглеродороди. За да докажем тази хипотеза, висбрекинг остатъкът беше

деасфалтизиран с н-хептан и полученият деасфалтизат беше смесен с неконвертирал остатък от *H-Oil*. Съдържанието на седименти в сместа 50% деасфалтизиран висбрекинг остатък/50% неконвертирал вакуумен остатък от *H-Oil* е 0.1 wt.%. Този резултат несъмнено доказва, че асфалтените са главната причина за несъвместимостта и последващото повишаване на седиментообразуването и замърсяването.

Котелното гориво неотговарящо на спецификациите беше преработено заедно с атмосферния остатък от пряка дестилация на нефта в смес, състояща се от 12% от котелното гориво и 88% атмосферен остатък в инсталацията за вакуум дестилация и след това в инсталацията за висбрекинг. Висбрекинг инсталацията работи при по-ниска твърдост на режима, понижавайки температурата на изход от пещта от типичните 452°C до 440°C. S-стойността на висбрекинг остатъка, получен при по-ниска твърдост на режима беше повишена от обичайната стойност от 1.43 до 1.57 ($S_a = 0.587$; $S_o = 0.650$). По този начин част от котелното гориво беше „спасено”.

Фигура 19 е илюстрация на влиянието на смесването на високо наситения неконвертирал остатък от *H-Oil* и другите компоненти за производството на котелно гориво, по време на работа на инсталациите за висбрекинг и хидрокрекинг.



Фигура 19 Влияние на съдържанието на неконвертирал вакуумен остатък от *H-Oil* в котелното гориво, съдържащо ВБО, ЛКГ, ТКГ, шлам и вакуумен остатък от *H-Oil* върху неговата колоидна стабилност

От тези данни се вижда, че дори след добавяне на 5% неконвертирал вакуумен остатък от *H-Oil* към котелно гориво получено от висбрекинг остатъка, колоидната стабилност (S-стойността) се понижава от 1.48 до 1.3. При S-стойност ≤ 1.3 тежкото котелно гориво влиза в региона близък до несъвместимостта, където могат да се очакват проблеми с по-високо съдържание на седиментите. Следващо повишаване на съдържанието на

неконвертирал вакуумен остатък от *H-Oil* в котелното гориво води до следващо понижаване на колоидната стабилност на сместа.

VI. Изводи

1. Изведени са корелации на основа съдържание на аренов въглерод и съдържание на водород, които прогнозираят с висока точност конверсията на остатъчни нефтени фракции при процесите на каталитичен крекинг тип флуид на нефтени остатъци.

2. Установено е, че колоидната стабилност на вакуумни остатъци, изразена чрез S-стойността, е доминиращ фактор, който определя реакционната способност на тежките нефтени остатъци при термично превръщане.

3. Получените резултати показват, че информацията за груповия въглеводороден състав не може да се използва за оценка на реакционната способност и колоидната стабилност на остатъчните нефтени фракции.

4. Изследванията показват, че разтворимостта на асфалтените има по-голямо въздействие върху колоидната стабилност на тежките нефтени остатъци от разтварящата сила на малтените.

5. Показано е, че средната молекулна маса на малтевата фракция намалява с повишаване на конверсията при процесите на термично превръщане.

6. Установено е, че отстраняването на атмосферния газъл от висбрекинг остатъка не оказва влияние върху неговата колоидна стабилност, докато премахването на вакуумния газъл повишава стабилността както на неконвертирания висбрекинг остатък, така и на този от хидрокрекинг в кипящ слой *H-Oil*.

7. Показано е, че вискозитетът на висбрекинг остатъка корелира много добре с вискозитетът на вакуумния остатък (суровина за висбрекинг) в случай, че съдържанието на дизел в остатъка се поддържа постоянно по време на преработване на различни вакуумни остатъци.

8. Резултатите от корелационния и интеркритериалния анализ, приложени за осем вакуумни остатъка показват, че тяхната конверсия в промишлената инсталация за висбрекинг статистически зависи от три свойства на остатъците: съдържание на водород, съдържание на сяра и разтварящата способност на малтените (S_o).

9. Вискозитетът на пряко дестилатните вакуумни остатъци нараства с повишаване на съдържанието на асфалтени и може да се опише чрез полином от втора степен, докато вторичните вакуумни остатъци (висбрекинг остатъци) показват по – слаба зависимост.

10. Намерено е, че неконвертираният остатък, получен от хидрокрекинг при преработване на по-леки суровини (смес ВГ и ВО) има

същото съдържание на седименти, както този получен от 100% вакуумен остатък.

11. Установено е, че конверсията на по-нискокипящите газьолеви фракции е 1.7 пъти по-ниска от конверсията на вакуумния остатък (540°C+) както в лабораторната, така и в промишлената инсталация за хидрокрекинг.

12. Установено е, че прибавянето на тежък пряко дестилатен вакуумен газьол към вакуумен остатък (суровина за *H-Oil*) подобрява качеството на получения вакуумен газьол, който е с по-високо съдържание на наситени и по-ниско съдържание на хетероатомни съединения.

13. При смесване на нефтен остатък с високо съдържание на наситени въглеводороди, ниско съдържание на асфалтени и висока колоидна стабилност, с нефтен остатък с високо съдържание на аренови въглеводороди се наблюдава седиментообразуване, поради несъвместимост между двата нефтени остатъка.

14. Доказано е, че съвместимостта между нефтените остатъци оказва влияние върху съдържанието на седименти в полученото при тяхното смесване, котелно гориво.

15. Показано е, че процесът на седиментообразуване при производството на котелно гориво, може да се инхибира чрез прибавяне на големи количества тежък каталитичен газьол или чрез отстраняване на асфалтените.

VII. Приноси

1. Изведените в този дисертационен труд корелации за прогнозиране на конверсията в инсталациите за каталитичен крекинг на нефтени остатъци, могат да се използват за ежедневен мониторинг на качеството на суровината и оптимизиране работата на инсталацията.

2. Изследванията свързани с добавянето на вакуумен газьол към суровината за хидрокрекинг, показаха че този подход за донатоварване на инсталацията за хидрокрекинг *H-Oil* в ЛНХБ, няма да окаже негативно влияние върху седиментообразуването и конверсията.

3. Извършените анализи направиха възможно изясняването на причините довели до производството на котелно гориво, чиито свойства не съответстват на изискванията за стоков продукт, при пускане на инсталацията за хидрокрекинг *H-Oil* в ЛНХБ.

VIII. Списък на публикациите по темата на дисертацията

1. D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, **R. Nikolova**, M. Mitkova, K. Stanulov, R. Sharpe, C.A. Russell, A. Obryvalina, R. Telyashev, Reactivity and stability of vacuum residual oils in their thermal conversion, *Fuel* Vol.123, 2014, pp. 133–142
2. D. Stratiev, A. Nedelchev, I. Shishkova, A. Ivanov, I. Sharafutdinov, **R. Nikolova**, M. Mitkova, D. Yordanov, N. Rudnev, Z. Belchev, V. Atanassova, K. Atanassov, Dependence of visbroken residue viscosity and vacuum residue conversion in a commercial visbreaker unit on feedstock quality, *Fuel Processing Technology*, Vol. 138, 2015, pp. 595-604
3. D. Stratiev, I. Shishkova, A. Nedelchev, E. Nikolaychuk, I. Sharafutdinov, **R. Nikolova**, M. Mitkova, D. Yordanov, Z. Belchev, N. Rudnev, Impact of oil compatibility on quality of produced fuel oil during start-up operations of the new residue ebullated bed H-Oil hydrocracking unit in the LUKOIL Neftohim Burgas refinery, *Fuel Processing Technology*, Vol. 143, 2016, pp. 213–218
4. D. Stratiev, R. Dinkov, I. Shishkova, E. Nikolaychuk, M. Mitkova, **R. Nikolova**, D. Yordanov, I. Tankov, W. Ijlstra, D. McNamara, H. Nguyen, S. Chapot, Laboratory and commercial investigation of ebullated bed residue hydrocracking performance during processing of Urals crude vacuum resid and its blends with vacuum gas oil and atmospheric residue, Accepted for publication in the *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*

IX. Цитати

1. D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, **R. Nikolova**, M. Mitkova, K. Stanulov, R. Sharpe, C.A. Russell, A. Obryvalina, R. Telyashev, Reactivity and stability of vacuum residual oils in their thermal conversion, *Fuel* Vol.123, 2014, pp. 133–142
 - 1.1 Y. Che, Z. Yang, Y. Qiao, J. Zhang, Y. Tian, Study on pyrolysis characteristics and kinetics of vacuum residue and its eight group-fractions by TG-FTIR, *Thermochimica Acta*, Vol. 669, 2018, pp. 149-155
 - 1.2 M. Ghashghaee, S. Shirvani, Two-Step Thermal Cracking of an Extra-Heavy Fuel Oil: Experimental Evaluation, Characterization, and Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, Vol. 57, pp 7421–7430
 - 1.3 Doo-Wook Kim, Pil Rip Jeon, Seunghyun Moon, Chang-Ha Lee, Upgrading of petroleum vacuum residue using a hydrogen-donor solvent with acid-treated carbon, *Energy Conversion and Management*, Vol. 161, 2018, pp. 234-242
 - 1.4 M. Ghashghaee, Thorough assessment of delayed coking correlations against literature data: Development of improved alternative models, *Reac Kinet Mech Cat*, 2018. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1467-0>

1.5 J. Zhang, Y. Tian, Y. Qiao, C. Yang, H. Shan, Structure and Reactivity of Iranian Vacuum Residue and Its Eight Group-Fractions, *Energy Fuels*, 2017, 31, pp. 8072–8086

1.6 D. Wang, L. Jin, Y. Li, H. Hu, Partial oxidation of vacuum residue over Al and Zr-doped α -Fe₂O₃ catalysts, *Fuel*, Vol. 210, 2017, pp. 803-810

1.7 C. Li, T. Yang, W. Deng, H. Zhang, M. Cui, Effects of Iron(III) Dodecylbenzenesulfonate on the Slurry-Phase Hydrocracking of Venezuela Fuel Oil with an Oil-Soluble Mo Catalyst, *Energy Fuels*, 2016, 30, pp. 4710–4716

1.8 L. Carbognani Ortega, J. Carbognani, E. Rogel, C. Ovalles, J. Vien, H. Morazan, F. Lopez-Linares, P. Pereira-Almao, Thermal Crackability/Processability of Oils and Residua, *Energy Fuels*, 2016, 30, pp. 854–863

1.9 C. Ovalles, E. Rogel, H. Morazan, M. Moir, G. Dickakian, Method for Determining the Effectiveness of Asphaltene Antifoulants at High Temperature: Application to Residue Hydroprocessing and Comparison to the Thermal Fouling Test, *Energy Fuels*, 2015, 29, pp. 4956–4965

1.10 José Miguel Hidalgo-Herrador, Aleš Vráblík Petr, JišaRadek, ČernýJana Hamerniková, Hydrovisbreaking of vacuum residue from Russian Export Blend: influence of brown coal, light cycle oil, or naphtha addition, *Chem. Pap.*, 2015, 69, pp 1075–1083

1.11 S. Akmaz, M. Yasar, The temporal variation of asphaltene structure during Raman crude oil pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 113, 2015, pp. 672-679

1.12 Y. Elkasabi, C.Mullen, M. Jackson, A. Boateng, Characterization of fast-pyrolysis bio-oil distillation residues and their potential applications, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 114, 2015, pp 179-186

2. D. Stratiev, A.Nedelchev, I. Shishkova, A. Ivanov, I. Sharafutdinov, **R. Nikolova**, M. Mitkova, D. Yordanov, N. Rudnev, Z. Belchev, V. Atanassova, K. Atanassov, Dependence of visbroken residue viscosity and vacuum residue conversion in a commercial visbreaker unit on feedstock quality, *Fuel Processing Technology*, Vol. 138, 2015, pp. 595-604

2.1 J.Bravo-Méndez, J.L.González-Velázquez, M.A.Domínguez-Aguilar, D.I.Rivas- López, High-temperature corrosion of a UNS K03006 steel pipe in a crude oil vacuum residue distillation unit, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 92, 2018, pp. 149-162

2.2 Farshad Torabi Esfahani, Mohammad Reza Ehsani, Javad Ivakpour, Effects of binary vacuum residue blending ratios on the product yields in a delayed coking process, *Petroleum Science and Technology* Vol. 35, 2017, pp. 1166-1173

2.3 Pelayo Envo Esono Maye, Yang Jingyi, Yan Taoyan; Xu Xinru, Study on the Modification of Vacuum Residue by Ultrasonic Radiation, *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, Vol. 19, 2017, pp. 114-122

2.4 Rosa I.Rueda-Velásquez, Murray R.Gray, A viscosity-conversion model for thermal cracking of heavy oils, *Fuel*, Vol. 197, 2017, pp. 82-90

2.5 В.И. Кувькин, М. В. Брюханов, Е. В. Кувькина, И. В. Пускунов, А. Г. Сычев, Актуализация расчета вязкости смесей темных нефтепродуктов в системе производственного планирования НПЗ, *Мир Нефтепродуктов*, №9, 2017, 25-30.

2.6 И. Пискунов, Повышение эффективности перегонки нефти путем регулирования состава сырья с применением современных экспресс-методов анализа, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Москва 2017

3. D. Stratiev, I. Shishkova, A. Nedelchev, E. Nikolaychuk, I. Sharafutdinov, **R. Nikolova**, M. Mitkova, D. Yordanov, Z. Belchev, N. Rudnev, Impact of oil compatibility on quality of produced fuel oil during start-up operations of the new residue ebullated bed H-Oil hydrocracking unit in the LUKOIL Neftohim Burgas refinery, *Fuel Processing Technology*, Vol. 143, 2016, pp. 213–218

3.1 A. Tirado, J. Ancheyta, Batch Reactor Study of the Effect of Aromatic Diluents to Reduce Sediment Formation during Hydrotreating of Heavy Oil, *Energy Fuels*, 2018, 32, pp 60–66

3.2 O. F. Glagoleva, V. M. Kapustin, Physicochemical aspects of primary oil processing technology (Review), *Petroleum Chemistry*, Vol.58, 2018, pp. 1-7

3.3 M.Marafi, A. Stanislaus, E. Furimsky, *Handbook of Spent Hydroprocessing Catalysts*, 2nd Edition, Elsevier, 2017, ISBN 978-0-444-63881-6

3.4 И. Пискунов, Повышение эффективности перегонки нефти путем регулирования состава сырья с применением современных экспресс-методов анализа, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина», Москва 2017

3.5 О. Глаголева, Иван Однолько, Иван Пискунов, Проблема несовместимости различных сортов нефти при смешении как барьер на пути повышения эффективности НПЗ”, *Мир Нефтепродуктов*, №8, 2016, 21-25.