

Дисертационният труд е изложен на 165 страници, включва 52 фигури, 28 таблици и библиография от 286 литературни източника.

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.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на от часа в учебна зала на Университет “Проф. д-р Асен Златаров”, Бургас, на заседание на научното жури.

Списък на използваните съкращения

АО (АТВ)	Атмосферен остатък от атмосферната колона на Н-Оил
ББФ (ВВФ)	Бутан-бутенова фракция
ВВГ	Въгледорододен газ
ВГ (VGO)	Вакуумен газбол
ВО (VR, VRO)	Вакуумен остатък
ВТСД (HTSD)	Високотемпературна симулантна дестилация
ДА (DAO)	Деасфалтизат
ДАЧБКГ (DAPBFO)	Деасфалтизирано частично блендирано котелно гориво
ДВП (VTB)	дънен вакуумен продукт (от Н-Оил)
ИОЧ (RON)	Октаново число по изследователски метод
К/В (СТО)	Отношение катализатор към въгледорододи
ККФ (FCC)	Каталитичен крекинг тип флуид
ЛВГ (LVGO)	Лек вакуумен газбол (от Н-Оил)
ЛКГ (LCO)	Лек каталитичен газбол
ЛНБ	ЛУКОИЛ Нефтохим Бургас АД
МОЧ (MON)	Октаново число по моторен
НОБ	Нискооктанов бензин
ПДВГ (SRVGO)	Пряко дестилатен вакуумен газбол
ПДХОВГ (SR-HTVGO)	Пряко дестилатен хидроочистен вакуумен газбол
ПНСС (NZS)	Почти нулево съдържание на сяра
ППФ (PPF)	Пропан-пропенова фракция
ПЯА	Полиядрени арени (Полиядрената ароматика)
РФС (FBR)	Реактор с фиксиран слой
РПС (MBR)	Реактор с подвижен слой
РКС (EBR)	Реактор с кипящ (ебулационен) слой
РСП (SPR)	Реактор в суспензия
ТАГ (HAGO)	Тежък атмосферен газбол (от Н-Оил)
ТВГ (HVGO)	Тежък вакуумен газбол (от Н-Оил)

TKG (HCO)	Тежък каталитичен газьол
ТОС (LHSV)	Течностна обемна скорост, h ⁻¹
ТПЯА	Тежки полиядрени арили
ХОВГ(HTVGO)	Хидроочистен вакуумен газьол
ХОККФ	Хидроочистка на Каталитичен крекинг тип флуид
ХДМ	Хидродеметализация
ХДН	Хидроденитрогениране
ХДС	Хидродесулфуриране
ХККСВО	Хидрокрекинг в кипящ (ебулационен) слой на вакуумен остатък
ЧБКГ (PBFO)	Частично блендирано котелно гориво
ACE (Advanced Catalyst Evaluation)	Тест за микроактивност в кипящ слой на катализатор
ASTM (American Society for Testing and Materials)	Американско дружество за тестване и материали
Btu (British thermal unit)	Британски топлинни единици
CCR (Conradson Carbon Residue)	Въглерод по Конрадсон, мас.%
Kw	Характеризиращ фактор
LPG (Liquefied Petroleum Gas)	Втечен петролен газ
MCR (Micro carbon residue)	Микро въглероден остатък
SARA (Saturated, Aromatic, Resins, Asphaltenes)	Наситени, Ароматни, Смоли, Асфалтени
SCFB (Standard Cubic Feet per Barrel)	Стандартен кубичен фут за барел
TSE (total sediment existent)	Обща утайка след горещо филтруване
TSP (total sediment potential, after thermal aging)	Обща утайка след горещо филтруване, след термично стареене
WABT (Weighted Average Bed Temperature)	Среднотегловна температура в катализаторния слой

Въведение

През последните години процесът хидрокрекинг в псевдокипящ слой придоби още по-голямо значение поради намаленото търсене на тежки нефтопродукти, нарастващия дял на тежките видове нефт, подлагани на преработване и непрекъснато увеличаващите се изисквания към качеството на горивата и опазване на околната среда. Тежките видове нефт се характеризират с високо съдържание на сяра, азот, метали, и асфалтени, които имат силно отрицателно въздействие върху активността и стабилността на катализаторите, използвани за хидропреработване. Възможността за непрекъсната замяна на отработения катализатор със свеж позволява на хидрокрекинга в псевдокипящ слой да преработва и суровини с високо съдържание на онечиствания. Въпреки, че хидрокрекингът в псевдокипящ слой използва катализатор върху носител от алуминиев оксид, чийто размер на порите според някои изследователи не позволява на най-големите асфалтенови молекули да имат достъп до активните центрове, действието на този процес при по-продължително време на реакция показва резултати съизмерими с тези на най-новите процеси на суспензионен хидрокрекинг, които използват нанокатализатори. Нивото на конверсия на гудрона в инсталацията за хидрокрекинг е определящо за икономиката на нефтопреработването, тъй като 1% вариране в конверсията е еквивалентно на 15 000 USD/ден промяна в печалбата на рафинерията. Едновременно с контрола върху нивото на конверсията на гудрона от още по-голямо значение е контрола върху скоростта на седиментообразуване, тъй като тя определя продължителността на цикъла и всеки един ден престой на инсталацията за хидрокрекинг на гудрон е еквивалентен на 600 000 USD/ден загуба. Действието на инсталацията за хидрокрекинг на гудрон трябва да бъде в синхрон с действието на другия процес за конверсия на тежки нефтени фракции – каталитичния крекинг тип флуид (ККФ), тъй като тези два процеса са основната движеща сила за подобряване на икономическите показатели на съвременното нефтопреработване.

През 2015г. в „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД беше пуснат в действие комплекса „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“ и усвояването на технологията хидрокрекинг на гудрон в псевдокипящ слой H-Oil беше свързано с много трудности и предизвикателства. Въпреки натрупания опит, резултат от продължителни изследвания на технологията H-Oil все още не изяснено влиянието на двата реакционни параметъра, които повишават конверсията на гудрона,; реакционна температура и време на реакцията (време на престой) върху скоростта на седиментообразуване.

Не е изследвано съвместното действие на два катализатора, такъв върху носител от алуминиев оксид и нано молибденов съдържащ катализатор, произведен по технологията НСАТ върху резултатите от промишлена инсталация за хидрокрекинг в псевдокипящ слой по технологията Н-Оil. Също така не е изяснено влиянието на твърдостта на режима в процеса «Хидрокрекинг на гудрон Н-Оil» върху качеството на получения вакуумен газьол, който представлява около 30% от суровината за процеса ККФ. Не е изследвано и влиянието на качеството на вакуумния газьол от Н-Оil върху действието на процеса ККФ при значително вариране в свойствата на вакуумния газьол от Н-Оil. Отсъствието на данни в литературата върху проблемите, дискутирани по-горе обуславя и целта на настоящия дисертационен труд, а именно да изследва зависимостите на действието на процесите „Хидрокрекинг на гудрон Н-Оil” и „Каталитичен крекинг на вакуум-газьол” от свойствата на суровината и твърдостта на режима в Н-Оil.

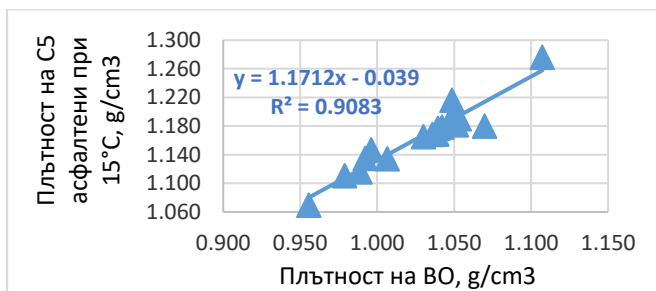
За постигането на тази цел бяха формулирани следните задачи за изследване в настоящия дисертационен труд:

1. Да се изследва зависимостта на реакционна способност и скоростта на седиментообразуване в процеса хидрокрекинг на гудрон Н-Оil от свойствата на гудрони от различен произход;
2. Да се изследва влиянието на твърдостта на режима при хидрокрекинг на гудрон - Н-Оil върху скоростта на седиментообразуване.
3. Да се изследва съвместното действие на твърд катализатор върху носител от алуминиев оксид и течен нано катализатор, съдържащ молибден върху резултатите от работата на промишлената инсталация за хидрокрекинг на гудрон Н-Оil и върху тези от ККФ.
4. Да се изследва влиянието на твърдостта на режима в хидрокрекинг на гудрон - Н-Оil върху работата на инсталацията за каталитичен крекинг тип флуид.
5. Да се изследва реакционната способност на вакуумни газьоли, получени от процеса Хидрокрекинг на гудрон Н-Оil при преработване на гудрони от различни типове нефт и различна твърдост на операционния режим при процеса каталитичен крекинг тип флуид.

I. Изследване на зависимостта на реакционна способност и скоростта на седиментообразуване в процеса хидрокрекинг на гудрон Н-Оil от свойствата на гудрони от различен произход;

I.1. Взаимовръзка между различните свойства на суровината за хидрокрекинг на гудрон Н-Оil.

Първата стъпка при определяне на влиянието на свойствата на хранващата смес върху реакционната способност при процесите на конверсия на тежки нефтени фракции е охарактеризирането на хранващата суровина. Охарактеризирането на данните за 26-те ВО, показва широк диапазон на вариране на свойствата им (Таблица 1). Например съдържанието на C₇-асфалтени, най-трудната за преработване фракция от ВО, варира между 1.4 и 30.0%. Съдържанието на наситени компоненти варира между 11.7 и 44.6%; съдържанието на сяра варира между 0.54 и 9.1%. Плътноста, свойството, което корелира със съдържанието на водород, атомното съотношение Н/С, съдържанието на ароматни въглеводороди и съдържанието на наситени съединения варира между 0.966 и 1.107 g/cm³. Доколкото е известно, въз основа на собствени изследвания в ЛНБ и преглед на литературата, плътността на ВО-24 (d₁₅ = 1.107 g/cm³) е най-високата плътност, която е отчитана сред стотици изучавани ВО. Плътноста на ВО-24 е по-висока от плътността на C₅-асфалтеновата фракция на ВО-25 (d_{15C5} асфалтени = 1.07 g/cm³), както е видно от данните на Фигура 1. Поради това ВО-24 може да се счита за по-ароматен от асфалтените на ВО-25. Данните на Фигура 1 показват, че ВО, които имат по-висока плътност на асфалтените, т.е. имат по-високо съдържание на ароматни структури в асфалтеновата фракция, също така съдържат повече ароматни структури в целия вакуумен остатък.



Фигура 1. Зависимост между плътността на ВО (d₁₅) и плътността на C₅-асфалтени за 26-те изследвани ВО.

Следващата стъпка в изследването е проучване на взаимовръзките между свойствата на суровината. В Таблица 2 е представена корелационна матрицата на свойствата на изследваните ВО.

Таблица 1. Физични и химични свойства на 26 вакуумни остатъчни нефтени суровини, захранващи промишлената инсталация за хидрокрекинг H-Oil.

№		D ₁₅	CCR	S	N	Нас	Аром	Смоли	C7 асф	C5 асф	T50, °C	VR FBP, °C	V, ppm	Ni, ppm	MW
1	<i>BO-1</i>	0.996	17.5	3	0.283	25.6	52.5	7.8	14.1	17.6	633	979	255	79	748
2	<i>BO-2</i>	1.03	20.7	5.4	0.111	11.8	68.3	5.3	14.6	25.5	670	1228	143	40	875
3	<i>BO-3</i>	1.04	23.6	5.8	0.168	12.4	61.9	4.4	21.3	32.9	724	1601	115	48	1225
4	<i>BO-4</i>	1.052	21.4	6	0.0579	11.7	73.5	6.4	8.5	19.5	642	1059	21	17	740
5	<i>BO-5</i>	1.051	23.8	5.9	0.159	12.3	64.8	4.9	18	27.7	651	1057	42	12	776
6	<i>BO-6</i>	1.07	28.9	7.1	0.192	12.3	54.1	5.8	27.7	37.0	694	1326	187	48	969
7	<i>BO-7</i>	1.053	25.2	5.9	0.147	15.2	55.4	5.0	24.3	33.1	641	1008	139	49	734
8	<i>BO-8</i>	1.049	23.9	5.2	0.218	17.0	52.6	5.0	25.4	36.2	647	1045	202	63	761
9	<i>BO-9</i>	1.036	23.3	5.7	0.427	15.0	64.2	4.2	16.6	25.7	630	930	81	24	708
10	<i>BO-10</i>	1.049	25.5	3.3	0.457	12.0	57.9	12.6	17.5	27.3	666	1231	80	74	842
11	<i>BO-11</i>	0.956	9.2	1.32	0.256	44.4	46.2	3.8	5.6	11.9	624	975	120	35	747
12	<i>BO-12</i>	0.981	16	2.1	0.324	44.6	40.8	10.3	3.4	11.0					
13	<i>BO-13</i>	0.992	14	1.58	0.42	25.0	61.1	6.1	7.8	15.5	633	988	116	46	749
14	<i>BO-14</i>	0.993	14.9	1.59	0.574	24.0	65.9	4.5	5.6	13.1					39
15	<i>BO-15</i>	1.039	23.7	1.8	0.551	15.1	55.8	5.9	23.2	31.3	644	1063			757
16	<i>BO-16</i>	1.007	18.8	2.7	0.449	22.4	55.5	10.0	12.1	22.1	672	1018			905
17	<i>BO-17</i>	1.024	20.7	4.5	0.221	18.9	58.6	6.4	16.1	22.6	642	1018	149	46	761
18	<i>BO-18</i>	1.013	19.4	3.9	0.2458	21.6	56.2	6.9	15.3	20.6	639	1002	191	59	756
19	<i>BO-19</i>	1.007	18.8	3.6	0.2582	22.9	55.0	7.2	14.9	19.6	637	994	212	66	753
20	<i>BO-20</i>	1.004	18.4	3.4	0.2644	23.6	54.3	7.4	14.7	19.1	636	991	223	69	752
21	<i>BO-21</i>	0.989	17.1	1.7	0.449	33.0	50.2	5.7	11.1	17.8	603	815			654
22	<i>BO-22</i>	0.973	13.6	1.5	0.449	36.9	44.9	5.8	12.3	24.5	656	1134			857
23	<i>BO-23</i>	0.967	10.9	0.9	0.449	44.5	42.7	9.8	3.0	8.7	600	800	105	12	661
24	<i>BO-24</i>	1.107	32.8	9.1	0.458	12.6	50.6	6.8	30.0	38.8	647	1076			721
25	<i>BO-25</i>	0.966	9.5	0.54	0.415	40.2	50.1	8.4	1.4	5.4	633	1015			769
26	<i>BO-26</i>	1.049	22.9	5.09	0.460	13.0	58.6	6.7	21.8	28.4	691	1331			

Таблица 2. Корелационна матрица на свойствата на проучваните 26 ВО.

	<i>D</i> ₁₅	<i>CCR</i>	<i>Сяра</i>	<i>Азот</i>	<i>Насит.</i>	<i>Аром.</i>	<i>Смоли</i>	<i>C</i> ₇ <i>асф</i>	<i>C</i> ₅ <i>асф</i>	<i>T</i> ₅₀ , °C	<i>КК на ВО</i> °C	<i>V</i> , <i>ppm</i>	<i>Ni</i> , <i>ppm</i>	<i>M_w</i>
<i>D</i> ₁₅	1,00													
<i>CCR</i>	0.97	1.00												
<i>Сяра</i>	0.91	0.88	1.00											
<i>Азот</i>	-0.30	-0.24	-0.53	1.00										
<i>Насит.</i>	-0.90	-0.85	-0.78	0.34	1.00									
<i>Аром.</i>	0.45	0.35	0.42	-0.34	-0.75	1.00								
<i>Смоли</i>	-0.16	-0.10	-0.29	0.29	0.25	-0.36	1.00							
<i>C</i> ₇ <i>асф.</i>	0.86	0.90	0.77	-0.23	-0.76	0.17	-0.27	1.00						
<i>C</i> ₅ <i>асф.</i>	0.87	0.91	0.79	-0.24	-0.78	0.24	-0.30	0.97	1.00					
<i>T</i> ₅₀ , °C	0.48	0.50	0.47	-0.33	-0.58	0.36	-0.08	0.50	0.60	1.00				
<i>КК на ВО</i> , °C	0.44	0.45	0.43	-0.34	-0.52	0.34	-0.13	0.45	0.55	0.95	1.00			
<i>V</i> , ppm	-0.22	-0.06	-0.15	0.00	0.18	-0.50	0.05	0.28	0.04	-0.03	-0.07	1.00		
<i>Ni</i> , ppm	0.01	0.17	-0.12	0.12	-0.12	-0.26	0.34	0.37	0.19	0.19	0.19	0.76	1.00	
<i>M_w</i>	0.25	0.29	0.32	-0.45	-0.24	-0.08	0.11	0.38	0.42	0.94	0.93	-0.01	0.15	1.00

Забележка: Статистически значимите коефициенти на корелация ($R \geq 0.75$) са отбелязани с удебелен шрифт. КК- край на кипене при дестилация.

Тези данни показват, че плътността корелира силно със съдържанието на въглерод по Конрадсон (CCR) ($R=0.97$). Поради това плътността и CCR са взаимнозаменяеми, и двете свойства носят една и съща информация. Плътността също корелира статистически значимо със съдържанието на сяра ($R=0.91$), със съдържанието на наситени съединения ($R=0.90$) и със съдържанието на асфалтени (както C_7 , така и C_5 - асфалтени) ($R=0.86$, $R=0.87$). Известно е, че връзката между съдържанието на наситени съединения и плътността може да бъде описана с полином от втора степен и коефициентът на корелация на тази връзка за данните на ВО от Таблица 1 е $R = 0.978$. Затова свойствата плътност и съдържание на наситени съединения също могат да се считат за взаимнозаменяеми. Логично въглеродът по Конрадсон (CCR) корелира със същите свойства на ВО, тъй като корелира силно с плътността. Съдържанието на C_7 -асфалтени корелира силно със съдържанието на C_5 -асфалтени ($R=0.97$) и затова тези показатели са взаимнозаменяеми. Данните от охарактеризирането на ВО (Таблица 1) показват, че по-ароматните ВО (под термина „ароматни“ тук се разбира тези съединения, които съдържат в структурите си един или повече ароматни пръстена. Това са ароматни компоненти, смоли и асфалтенови фракции) имат по-висока плътност, по-високо съдържание на сяра и по-високо съдържание на асфалтени.

IV.1.2. Връзка между реакционната способност и свойствата на суровината при хидрокрекинг на гудрон H-Oil.

При регресия на измерените данни от охарактеризирането на ВО от Таблица 1 спрямо индекса на реактивност се получава следното уравнение:

$$\text{Индекс на реактивност} = -1.147 + 2.313D_{15} + 0.057S - 0.00069N - 0.0218A_{sp}, R=0.95 \quad (1)$$

където:

D_{15} = плътност на ВО при 15°C , g/cm^3 ;

S = съдържание на сяра във ВО, мас.%;

N = съдържание на въглерод във ВО, мас.%;

A_{sp} = съдържание на C_7 асфалтен във ВО, мас.%;

Индексът на реактивност, който в настоящия дисертационен труд е използван като относителна оценка на реакционната способност на индивидуалните гудрони и е определен чрез разделяне на конверсията, получена при хидрокрекинга на даден ВО, на конверсията на референтен ВО, при едни и същи условия на работа.

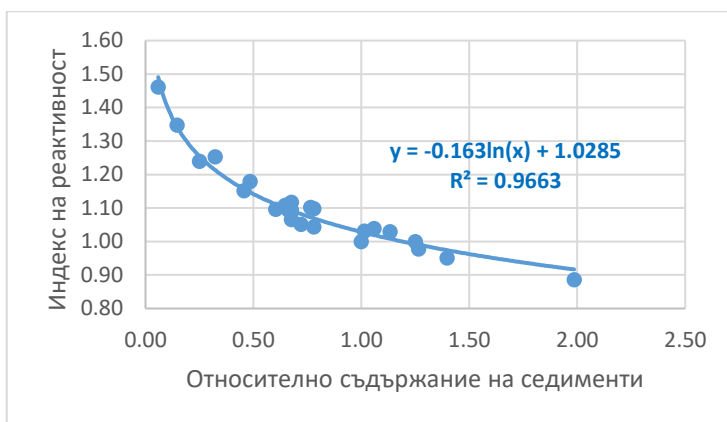
Уравнение 1 предполага, че реактивността на ВО при хидрокрекинга в ебулационен слой се увеличава с увеличаването на съдържанието на сяра, увеличаването на плътността и намаляването на съдържанието на азот и асфалтени. Положителният ефект на сярата върху реактивността на ВО може да бъде резултат от разлагането на реактивните

видове сярa и увеличаването на скоростта на стъпките на инициране и разпространение на верижните реакции. Докладвано е, че до 40% от сярата във ВО се намира във вид на реактивни тиоетери и тиолани в наситени структури. Други автори също докладват за положителния ефект на сярата върху конверсията при хидрокрекинга на ВО. Съгласно механизма на верижна реакция на свободните радикали за крекинг в течна фаза, за да се увеличи максимално конверсията на остатъка е необходимо да се максимизират стъпките на инициране и разпространение на верижната крекинг-реакция и да се сведе до минимум стъпката на прекратяване на верижните реакции. Увеличаването на съдържанието на инициаторите на свободните радикали във ВО подобрява конверсията при хидрокрекинг. Интересно е да се отбележи, че увеличаването на плътността (намаляване на съдържанието на наситени съединения) има положителен ефект върху реактивността на ВО при хидрокрекинга. Тези констатации са в съответствие с резултатите, докладвани в литературата, където се показва, че ВО с по-ниска плътност има по-ниска реактивност при каталитичния хидрокрекинг. Ароматните съединения, съдържащи се в изследваните вакуумни остатъци, изглежда подобряват скоростта на стъпките на инициране и разпространение и намаляват скоростта на стъпката на прекратяване на верижните реакции. Възможно обяснение за по-високата реактивност на ароматните съединения може да се крие в по-високото съдържание на реактивна сярa в тях. Доказано е, че азотът действа като инхибитор при хидротретирането на остатъчни фракции. Азотът в остатъчните нефтени продукти е включен в полицикличните ароматни структури с по-висока температура на кипене. Тези полициклични ароматни структури, съдържащи азот, могат да образуват стабилни радикали по време на термичната им конверсия и като такива да доведат до намаляване на скоростта на крекинг на вакуумния остатък и до увеличаване на скоростта на реакциите на прекратяване. Асфалтените, най-ароматната и полярна фракция във ВО, също могат да образуват стабилни радикали по време на термичната им конверсия и да намалят скоростта на крекинг на вакуумния остатък и да увеличат скоростта на реакциите на прекратяване. Съобщава, че асфалтените са най-устойчивата за преработване фракция при хидрокрекинг на гудрон. Откритата зависимост в уравнение 1 е в съответствие с резултатите от тези изследвания.

IV.1.3. Връзка между реакционната способност на суровината и седиментообразуването при хидрокрекинг на гудрон Н-Oil.

Както е видно от данните на Фигура 2, съществува ясна връзка между реактивността и образуването на седименти при хидрокрекинг на ВО в ебулационен слой. Вероятно увеличението на скоростите на стъпките на инициране и разпространяване и свеждането до минимум на стъпката на

прекръпяване на верижните реакции има положителен ефект не само върху реактивността (конверсията), но също така има и потискащо действие върху процеса на утаяване. Ролята на асфалтените при утаяването е добре доказана. Известно е също и отрицателното въздействие на азота върху утаяването. По-високото съдържание на наситени съединения (по-ниската плътност) също е документирано като стимулатор за образуването на седименти при хидрокрекинг на ВО. Положителното въздействие на сярата върху потискането на процеса на утаяване може да бъде обяснено с увеличаването на скоростта на стъпките на инициране и разпространение и свеждане до минимум на стъпката на прекръпяване на верижните реакции.



Фигура 2. Връзка на реактивността на ВО със склонността към седиментацията при хидрокрекинг в ебулационен слой.

В действителност рекомбинацията на асфалтените, представлява своеобразен етап на прекръпяване на верижната реакция. Затова средствата, които водят до максимизирането на стъпките на инициране и разпространение и минимизирането на стъпката на прекръпяване могат да намалят образуването на седименти по време на хидрокрекинг на ВО в ебулационен слой.

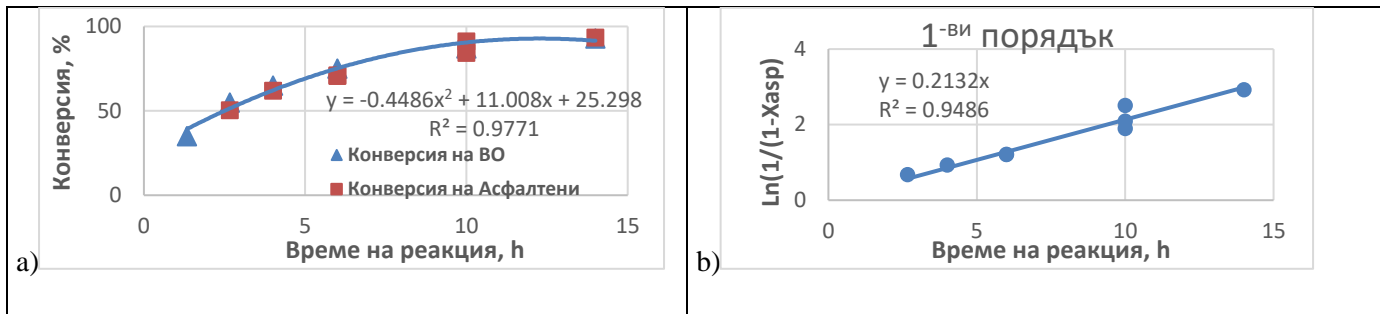
IV.2. Влияние на твърдостта на режима при хидрокрекинг на гудрон (Н-Oil) върху скоростта на седиментообразуване.

IV.2.1. Влияние на ТОС върху конверсията и образуването на седименти.

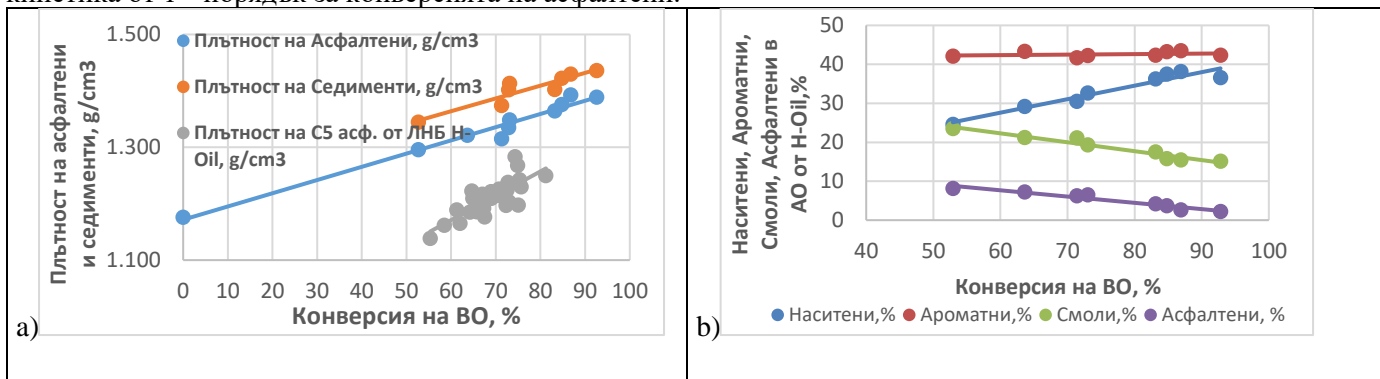
Изменението на конверсията на асфалтените с увеличаване на реакционното време и конверсията на целия вакуумен остатък с времето

са представени на Фигура 3. Данните на Фигура 3а показват, че конверсията на ВО и конверсията на асфалтените следват същата тенденция с промяната на времето за реакция. Най-добро съответствие за кинетиката на конверсията на асфалтените е получено с уравнение от първи порядък (Фигура 3b).

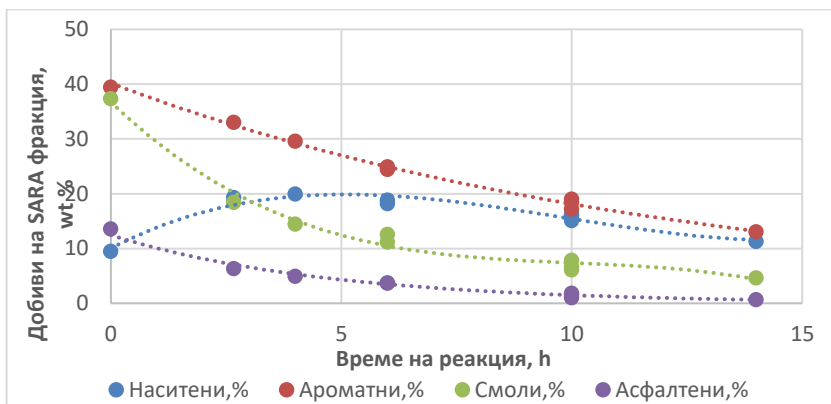
На Фигура 4 са представени графики на промяната на плътността на асфалтените и седиментите, както и съдържанието на SARA фракция в продукта от дъното на атмосферната колона (АО) чрез увеличаване на конверсията (понижаване на ТОС). Плътността е определена от данните за атомното съотношение Н/С на асфалтените и седиментите, и чрез използването на отношението Н/С и плътността. Данните на Фигура 4а показват, че увеличаването на конверсията води до увеличаване на плътността на асфалтените и на седиментите както в лабораторните, така и в промишлените инсталации за хидрокрекинг на вакуумни остатъци. Седиментите имат по-висока плътност от асфалтените, което предполага, че седиментите се образуват от асфалтените с най-голям недостиг на водород. Данните на Фигура 4а предполагат, че ароматността на асфалтените се увеличава с увеличаване на конверсията вероятно поради крекинг на мостовите структури в молекулите на асфалтените и освобождаване на по-малки фрагменти от наситени съединения, моно- и полициклени ароматни съединения, кипящи в дестилатния диапазон, и запазване на по-големите ароматни структури, които имат по-ниско съдържание на водород в неконвертираната асфалтенова фракция. Данните на Фигура 4b показват, че увеличаването на конверсията води до намаляване на съдържанието на асфалтени и съдържанието на смоли за сметка на увеличаване съдържанието на наситени компоненти в продукта АО. Промяната в добивите на наситени компоненти, ароматни компоненти, смоли и асфалтени от диапазона на кипене на АО ($>360^{\circ}\text{C}$) с промяна във времето на реакция, както е показано на Фигура 5, демонстрира постоянно намаляване на добивите на асфалтени, смоли и ароматни компоненти. Не се констатира намаляване на добива на наситени компоненти при кратки времена на реакция (между 2 и 6 часа), но след 6 часа време на реакция се наблюдава леко намаляване на добива на наситени съединения. Асфалтените се конвертират в смоли, наситени и ароматни съединения с преобладаващо производство на ароматни съединения в диапазона на дестилата (с температура на кипене $<538^{\circ}\text{C}$). Смолите се конвертират основно в ароматни съединения. Ароматните съединения се конвертират в наситени съединения съгласно.



Фигура 3. Конверсия на вакуумния остатък и асфалтените като функция от времето на реакция (а); кинетика от 1^{ви} порядък за конверсията на асфалтени.



Фигура 4. Изменение на плътността на асфалтените и седиментите (а) и на съдържанието на SARA фракция (b) в продукта от дъното на атмосферната колона чрез увеличаване на конверсията

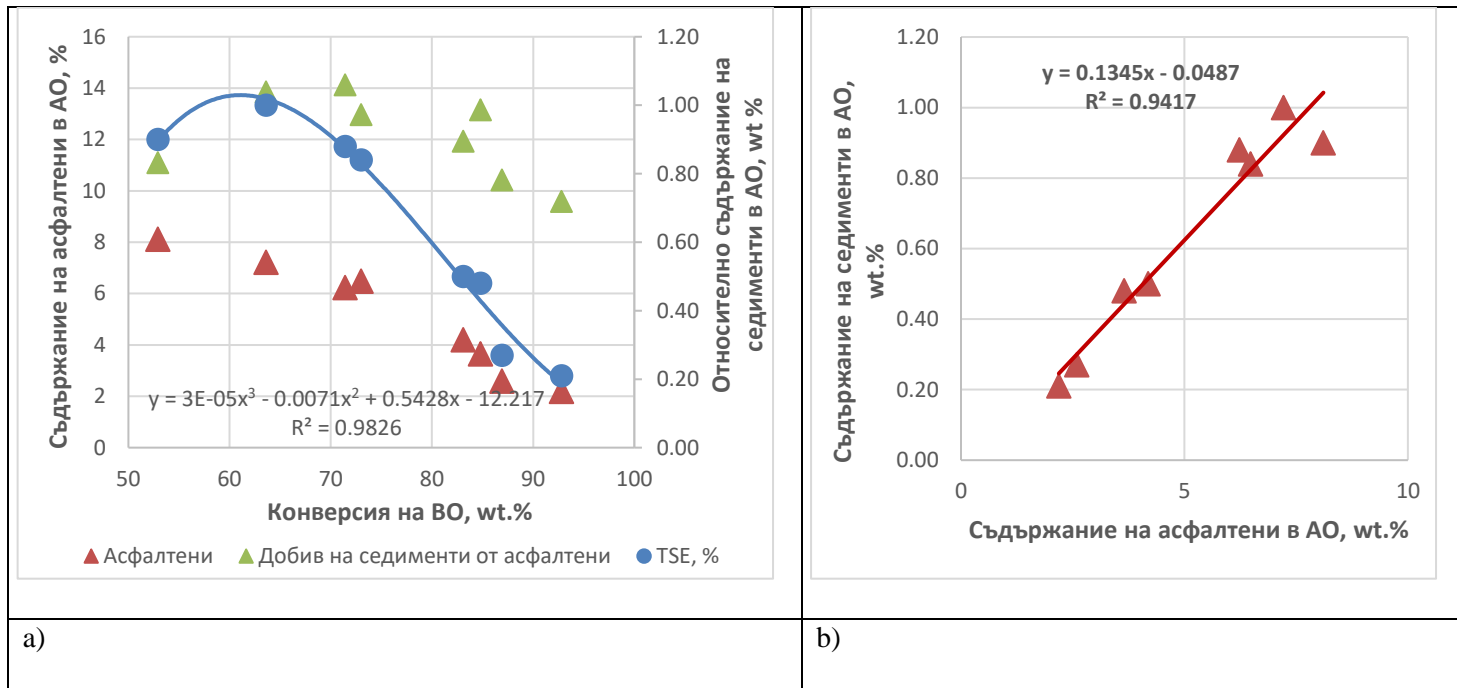


Фигура 5. Изменение на добива на наситени съединения, ароматни съединения, смоли и асфалтени в диапазона на кипене на АО (>360°C) с времето на реакция.

Увеличаването на съдържанието на наситени съединения в АО с удължаване на времето на реакция може да бъде резултат от хидриране на ароматните съединения и/или от по-ниската реактивност на крекинга на наситените съединения. Съдържанието на ароматни съединения в АО не се променя, тъй като ароматните съединения са се образували едновременно от асфалтените и крекинга на смолите и са намалели поради собствения си крекинг и евентуално поради хидрогенирането им до наситени съединения.

Независимо от по-високото съдържание на наситени съединения и по-ниското съдържание на смоли, които трябва да оказват влияние върху колоидната стабилност на АО, беше установено, че съдържанието на асфалтени е единственият фактор, който регулира нивото на седименти в АО при хидрокрекинг на ВО, при различни ТОС (Фигура 6). Добивът на седименти от асфалтени, както е видно от Фигура 6а, е около 12% (между 10 и 14%), т.е. 12% от асфалтените образуват седименти.

За да се разбере връзката между наситените съединения и образуването на седименти в нефтените фракции от ХККСВО, които имат различно съдържание на наситени съединения, както е показано в Таблица 3, наситени съединения бяха добавени към ЧБКГ, произведено в секцията за хидрокрекинг Н-Оil в ЛНБ. Както е видно от данните в Таблица 4, увеличаването на добавянето на разредители, които са по-богати на наситени съединения от ЧБКГ, към ЧБКГ, води до увеличаване на седиментите. Колкото по-високо е съдържанието на наситени съединения в разредителя, толкова по-високо е съдържанието на седименти в сместа ЧБКГ-разредител.



Фигура 6. Изменение на съдържанието на асфалтени в АО и на съдържанието на седименти и добива на седименти от асфалтени с изменение на конверсия (а); и връзка на седиментите със съдържанието на асфалтени в АО (б).

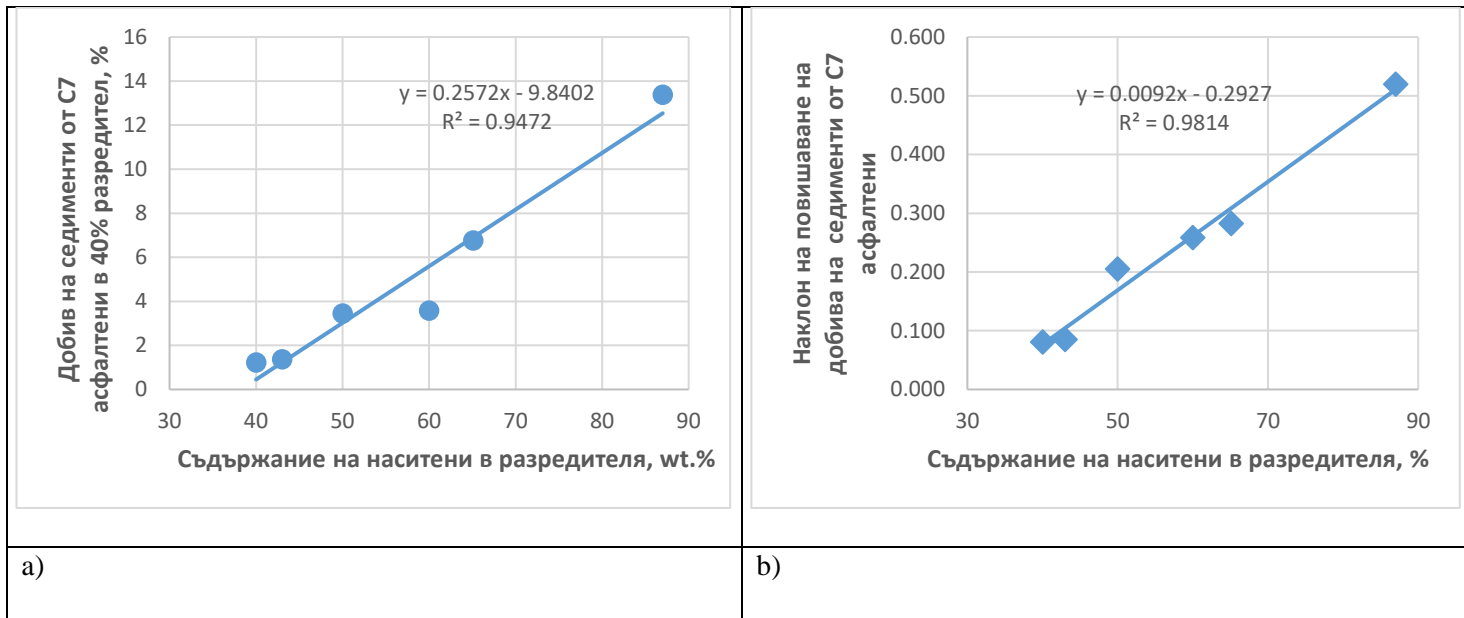
Таблица 3. Физични и химични свойства на изследваните остатъчни и дестилатни нефтени фракции.

	Дизел ККФР Т	Jet	Дизе л	Н- Oil ТАГ	Н- Oil ТВГ	Н- Oil дизе л	Н-Oil ДВП	ЧБКГ (68%ДВП/32%К КФ ТКГ)
Плътност при 15 °С, g/cm ³	0.8875	0.801	0.851	0.928 4	0.950 8	0.852 5	1.022 5	
Дестилация, %	Високотемпературна симулирана дестилация ASTM D-7169							
IBP 0,5	186	122	139	244	378	123	370	
10	248	162	193	338	432	165	514	
50	316	201	277	408	490	261	598	
90	369	233	353	475	541	349	693	
95	383	240	369	498	553	363	709	
FBP 99,5	419	247	407	551	574	385	734	
Кокс по Конрадсон, мас.%							21.7	15.0
Наситени, мас.%	50	87	65.1	43	40	60	23.9	
Ароматни, мас.%	50	13	34.9	40	40.5	40	51.9	
Смоли, мас.%				17	19.0		8.6	
Асфалтени, мас. %					0.5		15.6	11.4
Сяра, мас.%	0.09	0.000 3	0.000 8	0.567	0.832	0.128	1.36	1.27
TSE, %							0.31	0.04
Кин. вискозитет при 120 (80°C), mm ² /s							179 (120° C)	92 (80°C)

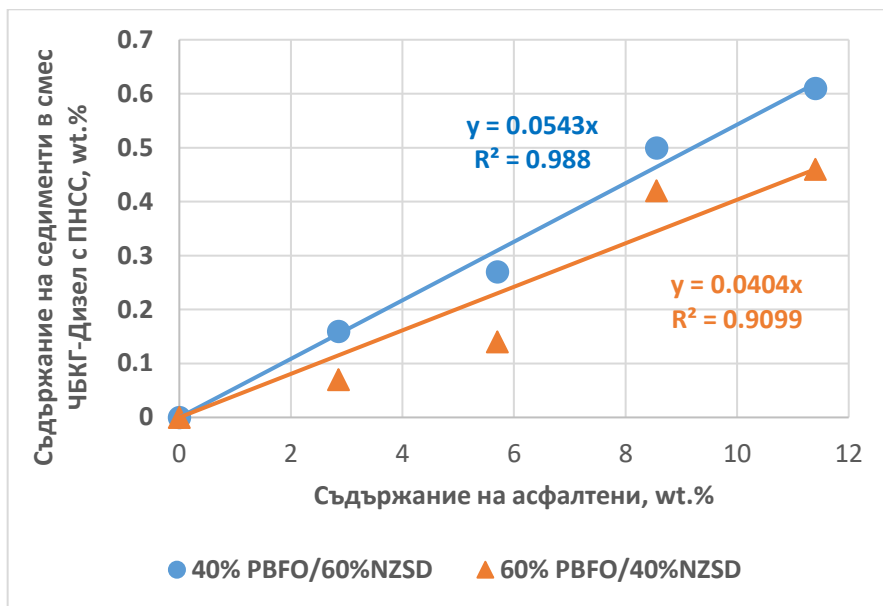
Таблица 4. Общи съществуващи седименти (TSE) и общ потенциал за образуване на седименти (TSP) при смеси на ЧБКГ с дестилатни нефтени фракции.

% разредител в сместа с ЧБКГ	Дизел, TSE,%	Дизел, TSP,%	Jet, TSE,%	Дизел Н- Oil, TSE,%	Дизел ХОККФ, TSE,%	Н-Oil ТАГ, TSE,%	Н-Oil ТВГ TSE, %
0	0.04	0.04					
5	0.04	0.06					
10	0.05	0.53					
15	0.07	0.56					
20	0.16	0.82	0.35	0.09	0.08	0.04	0.04
30	0.40	1.00	0.70	0.13	0.17	0.06	0.06
40	0.46	1.24	0.92	0.25	0.24	0.09	0.08
60	0.61	1.31	1.12	0.50	0.41	0.17	0.16

Увеличаването на съдържанието на разредител в сместа ЧБКГ-разредител е свързано с намаляване на съдържанието на асфалтени, тъй като разредителите не съдържат асфалтени. Независимо от това, съдържанието на седименти в сместа е по-високо, когато към ЧБКГ е добавено по-голямо количество разредител. Следователно производството на седименти от асфалтените се повишава с увеличаване на количеството на разредителя с по-високо съдържание на наситени съединения в сместа. Фигура 7а показва, че увеличаването на съдържанието на наситени съединения в разредителя повишава линейно добива на седименти от асфалтени в сместа 60%ЧБКГ/40% разредител. Фигура 7б показва, че наклонът на увеличаване на добива на седименти от асфалтени също се увеличава линейно с увеличаване съдържанието на наситени съединения в разредителя. За да се оцени ефектът на съдържанието на асфалтени върху нивото на седиментите в смесите ЧБКГ-разредител, ЧБКГ беше деасфалтизиран, а деасфалтизираният ЧБКГ (ДАЧБКГ) беше смесен с 40% и 60% дизел с ПНСС. Съдържанието на седименти както на 40%ДАЧБКГ/60% дизел с ПНСС така и на 60%ДАЧБКГ/40% дизел с ПНСС е нула, което доказва, че асфалтените са основната причина за образуването на седименти в ХККСВО. Увеличаването на съдържанието на асфалтени в Н-Oil ЧБКГ, постигнато чрез смесване на ЧБКГ с ДАЧБКГ в различно съотношение, доведе до линейно повишаване на съдържанието на седименти в смесите 40%ЧБКГ/60% дизел с ПНСС и 60%ЧБКГ/40% дизел с ПНСС, както е показано на Фигура 8. Данните на Фигура 8 отново показват, че колкото по-голямо е количеството на разредителя с високо съдържание на наситени съединения в сместа ЧБКГ-разредител, толкова по-високо е съдържанието на седименти в сместа. Сместа 60%ЧБКГ/40% дизел с ПНСС има наклон от 0.0543 срещу наклон от 0.0404 на сместа 40%ЧБКГ/60% дизел с ПНСС. Производството на седименти от асфалтени от данните на Фигура 8 напълно съвпада с данните на Фигура 7б. В случая на увеличаване на съдържанието на наситени съединения в АО с намаляване на ГОС, както и на повишаване на конверсията, не е регистрирано увеличение на производството на седименти от асфалтени (Фигури 4б и 6а). Възможно обяснение за липсата на влияние на увеличеното съдържание на наситени съединения върху добива на седименти от асфалтени може да бъде фактът, че наситените съединения с по-висока молекулна маса имат по-слаб ефект върху агрегацията на асфалтените и следователно върху процеса на утаяване.



Фигура 7. Връзка между добива на седименти от асфалтени в Н-Оил ЧБКГ и плътността на разредителя (a) и връзка между наклона на увеличаване на добива на седименти от асфалтени и плътността на разредителя (b).



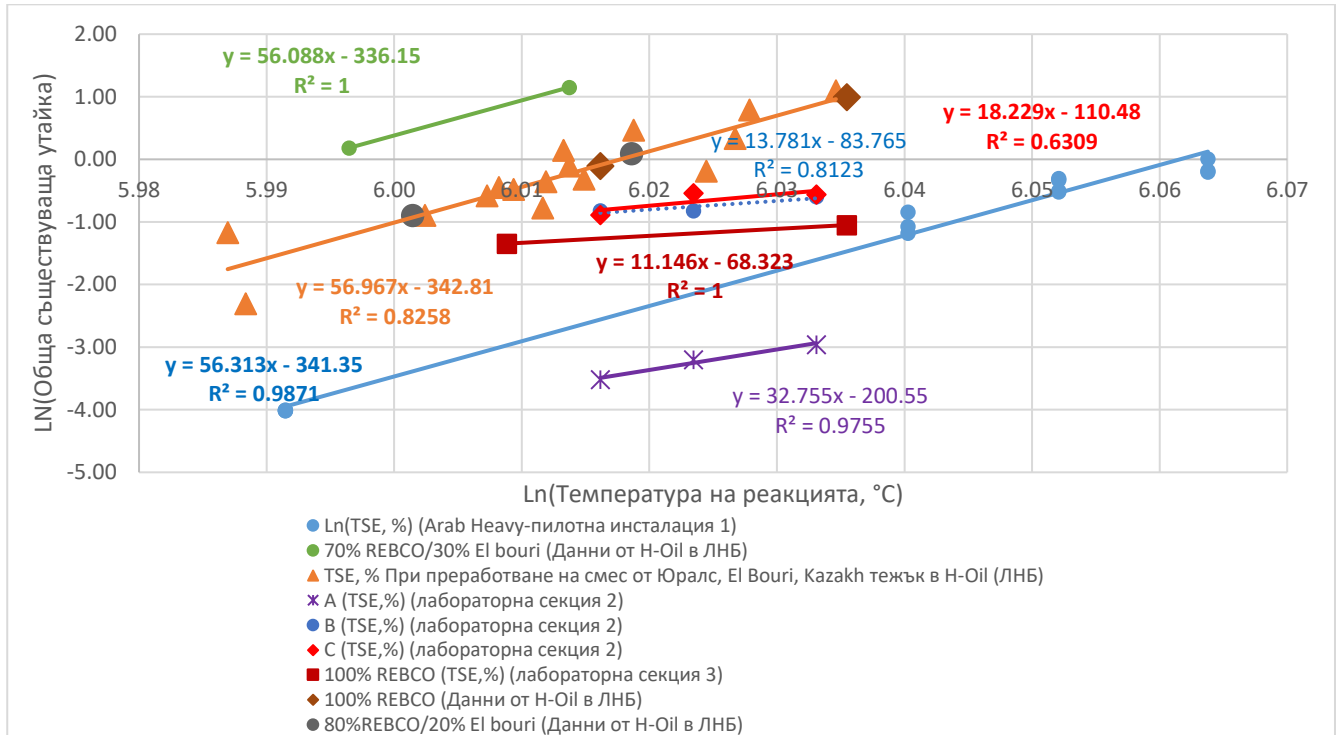
Фигура 8. Връзка между съдържанието на асфалтени в H-Oil ЧБКГ и съдържанието на седименти в смесите 40%ЧБКГ/60% дизел с ПНСС и 60%ЧБКГ/40% дизел с ПНСС.

Може да се направи заключението, че съдържанието на асфалтени и съдържанието на наситени съединения, които влияят върху производството на седименти от асфалтени, са фактори, влияещи върху съдържанието на седименти в остатъчните фракции от ХККСВО. Както може да се види по-нататък в този труд, естеството на асфалтените също има голям ефект върху нивото на седименти в остатъчния продукт на ХККСВО.

IV.2.2. Влияние на температурата на реакцията върху конверсията и образуването на седименти.

На Фигура 9 са представени данни за зависимостта на логаритъма на седиментите от логаритъма на температурата на реакцията, получени при хидрокрекинг на ВО, в пилотна инсталация (1), като се приема че базовата температура на реакцията = 420°C, в лабораторна секция (2), като се приема че базовата температура на реакцията = 410°C, в лабораторна секция (3) и в промишления хидрокрекинг H-Oil в ЛНБ. Тези данни (Фиг. 9) показват интересно съвпадение на наклона на увеличаване на логаритъма на седиментите с увеличаването на логаритъма на

температурата на реакцията между резултатите от хидрокрекинг на ВО от Арабския тежък нефт в пилотната инсталация (1) (наклон = 56.3) и резултатите от промишления хидрокрекинг в ЛНБ при преработване на четири различни суровинни смеси, смес от ВО от нефт REBCO, El Bouri и Kazakh Heavy, и смесите 80% REBCO/20% El Bouri, 70% REBCO/30% El Bouri и 100% REBCO (наклон = 56.97). Наклоните, наблюдавани при трите суровини (А, В и С, третирани в лабораторна секция (2); съответно с наклони = 32.8; 13.8; и 18.2) са много по-малки от наблюдаваните в пилотната инсталация (1) и в промишления хидрокрекинг Н-Оil. Причината за това несъответствие може да бъде в типа на използвания реактор в лабораторна секция (2) (реактор *Robinson Mahoney*). Подобен реактор е използван в предишно изследване, където увеличението на наклона на седиментите чрез повишаване на температурата на реактора е много по-малко от наблюдаваното в промишления хидрокрекинг Н-Оil, както се вижда от данните на Фигура 9 (Наклонът за 100% REBCO ВО суровина е 56.967 в Н-Оil хидрокрекинга в ЛНБ срещу 11.146 в лабораторния реактор *Robinson Mahoney*). Следователно може да се направи заключението, че лабораторният реактор *Robinson Mahoney* не може да симулира (подценява) модела на увеличаване на седиментите чрез повишаване на температурата на реакцията по време на хидрокрекинг на вакуумен остатък. Таблица 5 обобщава данните за свойствата на различни суровинни смеси и ДВП, получени по време на хидрокрекинг в инсталацията Н-Оil в ЛНБ при различни реакционни температури. Тези данни показват, че с повишаването на температурата на реакцията със 7°C за суровинните смеси 80% REBCO/20% El Bouri, и 70% REBCO/30% El Bouri и с 8°C за суровината 100% REBCO съдържанието на асфалтени в ДВП се увеличава, съдържанието на наситени съединения намалява, а съдържанието на ароматни съединения се увеличава. Това е в контраст с наблюдаваното по време на увеличението на конверсията чрез намаляване на ТОС (Фиг. 4b). Увеличаването на конверсията чрез повишаване на температурата на реакцията води до намаляване на концентрацията на наситени съединения и до увеличаване на общото количество ароматни структури в ДВП от Н-Оil (ароматни съединения + смоли + асфалтени). Повишаването на температурата на реакцията оказва влияние и върху склонността на асфалтените да образуват коксоподобни седименти. Склонността на асфалтените да образуват коксоподобни седименти нараства с повишаването на реакционната температура.



Фигура 9. Връзка на логаритъма на седиментите с логаритъма на температурата на реакцията.

Добивът на седименти от асфалтени се увеличава от 18.1 на 21.2% за суровината 80%REBCO/20%EI Bouri, когато реакционната температура се повишава от 404 до 411°C. Добивът на седименти от асфалтени се увеличава от 21.1 на 40.4% за суровината 70% REBCO/30%EI Bouri, когато температурата се повишава от 402 до 409°C. Добивът на седименти от асфалтени се увеличава от 16.3 на 22.6% за суровина 100% REBCO, когато температурата на реакцията се повишава от 410 до 418°C. Тук трябва да се отбележи, че склонността на асфалтените да образуват седименти е различна за четирите различни суровини, преработвани в хидрокрекинга H-Oil в ЛНБ. При температура на реакцията около 409°C склонността на асфалтените да образуват седименти се увеличава в следната последователност: 65%REBCO/24%AH/11%AM(3.2%)<100%REBCO(16.3%)<80%REBCO/20%EI Bouri (21.2%)<70%REBCO/30%EI Bouri(40.4%). Поради това само съдържанието на асфалтени не е надежден показател за прогнозиране на нивото на седименти в остатъчния продукт от H-Oil. Например съдържанието на асфалтени в ДВП, получен от суровина 70%REBCO/30%EI Bouri при температура на реакцията 409°C е 7.8%. Почти същото като това в ДВП, получен от суровина 65%REBCO/24%AH/11%AM при температура на реакцията 409°C (7.3%), но разликата в съдържанието на седименти е 15 пъти. Следователно естеството на асфалтените има голям влияние върху нивото на седиментите в остатъчния продукт от H-Oil. От данните в Таблица 5 може да се види, че след хидрокрекинг асфалтените стават по-бедни на водород (по-ароматни). Този недостиг на водород обаче не може да обясни различната тенденция на асфалтените с различен произход да образуват коксоподобни седименти след хидрокрекинг.

Както се вижда от данните в Таблица 5, повишаването на температурата на реакцията не винаги се свързва с намаляване на конверсията на асфалтените, както показват случаите със суровини 100% REBCO и 80%REBCO/20% EI Bouri. Въпреки това, увеличаването на конверсията на асфалтените в случая със суровината 70%REBCO/30%EI Bouri не е толкова голямо колкото това на повишаването на конверсията на целия ВО (4.2% увеличение на конв. на асфалтена срещу 10% увеличение на конверсията на ВО, което не е показано в Таблица 5, чрез повишаване на температурата на реакцията от 402 до 409°C). Това предполага, че повишаването на реакционната температура промотира нежеланите реакции на рекомбиниране на асфалтените, поради наличието на по-висока концентрация на свободни асфалтенови радикали, резултат от по-високата скорост на реакцията и същия брой налични каталитични активни центрове, които възпрепятстват рекомбиниране на асфалтените. Това води до по-висока концентрация на асфалтени, които имат склонността да образуват седименти в неконвертирания остатък.

Таблица 5. Данни за суровините и продуктите от дъното на вакуумната колона (ДВП), получени по време на хидрокрекинг на три захранващи смеси в инсталацията за хидрокрекинг H-Oil в ЛНБ при различни реакционни температури.

Суровина за H-Oil	80%REBCO/20%El Bouri	70%REBCO/30%El Bouri	100%REBCO	65%REBCO /24%AH/11%AM			
TRX, °C	404	411	402	409	410	418	409
Съдър. на водород в сур., мас.%	11.7		11.5		11.34	11.3	
Съдър.на въглерод в сур., мас.%	86.9		86.8		86.88		
Съдър. на азот в сур., мас.%	0.3		0.3		0.44	0.4	
Съдър. на сяра в сур., мас.%					2.9		
Съдър. на нас. в сур., мас.%	33.1		29.8		26.5	26.3	22.3
Съдър. на с аром. в сур., мас.%	51.3		54.5		60.1	62.6	61.7
Съдър. на смоли в сур., мас.%	9.4		8.0		6.9	7.1	4.8
Съдър. на асф. в сур., мас.%	6.2		8.5		8.3	6.2	6.3
Наситени в ДВП, мас.%	52.2	42.0	36.6		33.5	40.2	25.8
Аром. в ДВП, мас.%	41.9	48.1	51.4		54.9	49.7	56.9
Смоли в ДВП, мас.%	3.7	4.7	4.6		3.7	4.6	5.4
Асф. в ДВП, мас.%	2.3	5.2	5.7		7.8	5.5	12.0
TSE в ДВП, мас.%	0.41	1.10	1.20		3.16	0.90	2.70
Добив на седим. от асф., мас.%	18.1	21.2	21.1		40.4	16.3	22.6
Конверсия на асф., %	80.2	69.7	62.0		66.2	66.3	36.4
Водород в ДВП, мас.%	12.4	12.0	11.73		11.56	11.9	11.0
Въглерод в ДВП, мас.%	88.2		88.39		89.24	88.8	
Азот в ДВП, мас.%	0.2		0.29		0.28	0.3	0.6
Сяра в ДВП, мас.%							
Съдър. на Н в асф. в сур., мас.%	7.7		7.4		7.4	7.6	
Съдър. на С в асф. в сур., мас.%	85.1		85.8		86.7	85.3	
Съдър. на N в асф.в сур., мас.%	1.3		1.2		1.3	1.3	
Съдър. на S в асф. в сур., мас.%	2.8		3.8		4.7	3.7	
Съдър. на Н в асф. в ДВП, мас.%	7.7		6.7		6.4	6.4	6.5
Съдър. на С в асф. в ДВП, мас.%	90.0		89.9		90.5	89.9	90.0
Съдър. на N в асф. в ДВП, мас.%	0.9		1.2		1.3	1.4	1.6
Съдър. на S в асф. в ДВП, мас.%	1.3		2.1		2.6	1.7	

Фигура 10 показва, че зависимостта на съдържанието на седиментите в АО (дъното на атмосферната колона) от реакционната температура е различна за остатъчните нефтени фракции, получени от различните суровини в H-Oil на ЛНБ. Независимо от различното ниво на седиментите в различните АО от H-Oil в ЛНБ, тяхното нарастване с повишаване на температурата на реакцията следва същия наклон на експоненциално увеличение, както е посочено в уравн. 2.

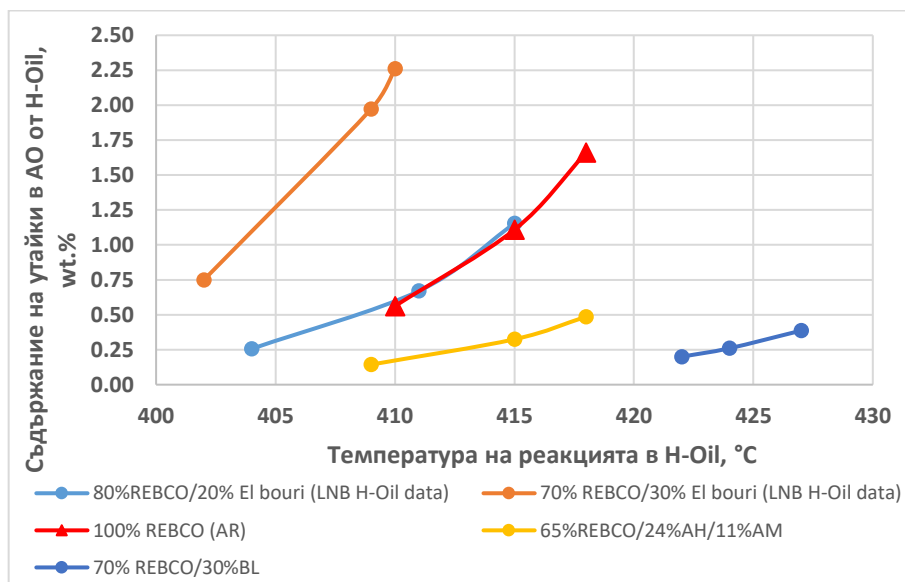
$$\text{Ln}(\text{АО седименти}) = 56\text{Ln}(\text{TRX}) + B \quad (2)$$

където:

АО седименти = съдържание на седименти в дънния продукт на атмосферната колона, мас.%

TRX = Температура на реакцията, °C

B = отрязък (може да се изчисли от даден набор данни за TRX и съдърж. на седименти в АО)



Фигура 10. Зависимост на съдържанието на седименти в АО (H-Oil) от температурата на реакцията за различните суровини, преработвани в H-Oil хидрокрекинг в ЛНБ.

Следователно може да се изчисли съдържанието на седименти в остатъка от H-Oil при всяка температура на реакцията въз основа на базовите данни за съдържанието на седименти в остатъка от H-Oil и реакционната температура при която се измерва това съдържание на седименти. Подобряването на катализатора или предоставянето на допълнително каталитично активни центрове в зоната на реакция, както е случаят с използването на нано-катализатори в ХККСВО може да позволи повишаване на реакционната температура без да се увеличи образуването на седименти, поради ускоряване на реакциите на потискане на образуването на седименти, както е случаят с увеличаването на конверсията чрез намаляване на ТОС.

IV.3. Изследване на влиянието на нано-катализатор HCAT върху седиментообразуването, конверсията, добивите и качеството на продуктите при хидрокрекинг на гудрон H-Oil, и върху работата на ККФ.

IV.3.1. Влияние на нано-катализатор HCAT върху седиментообразуването, конверсията и добивите на продуктите при лабораторен хидрокрекинг на гудрон H-Oil.

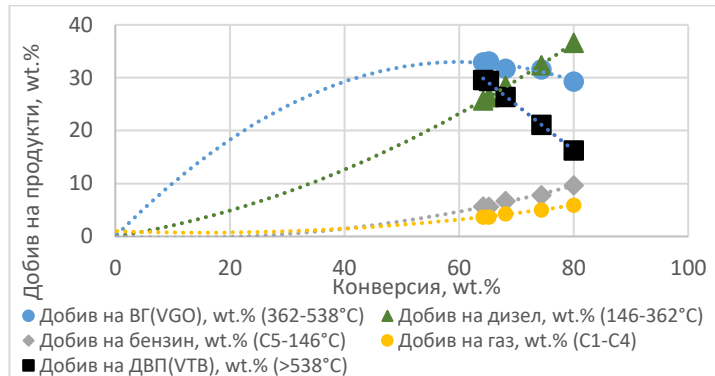
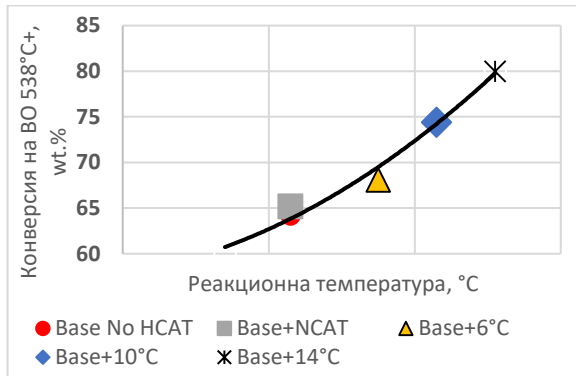
Експериментите от лабораторната пилотна инсталация за хидрокрекинг на ВО с и без употреба на катализатор HCAT са обобщени в Таблица 6. Данните от Таблица 6 са използвани за изготвяне на графиките на Фигура 11.

Данните в Таблица 6 и Фигура 11 показват, че употребата на HCAT в базова концентрация към суровината намалява значително нивото на седименти в АО (от 0.33 до 0.07% при постоянни работни условия). Това позволи увеличаване на температурата на реакцията с 14°C и впоследствие увеличаване на нивото на конверсия с 15% без достигане на нивото на седименти в АО, получен без употребата на диспергиращия катализатор HCAT. Кривите на продуктова селективност, показани на Фигура 11b, показват типичното разпределение на добива на първичен нестабилен продукт (ВГ) и на добивите на първичен + вторичен стабилен продукт (газ, НОБ, дизел) като функция на конверсията. От данните на Фигура 11b се вижда, че добивът на ВГ минава през максимум при около 60% и след това се понижава, докато добивите на газ, НОБ и дизел непрекъснато се увеличават с увеличаването на конверсията. Добивът на ДВП намалява линейно с увеличаване на конверсията. За да се проследят по-добре връзките между свойствата на продукта ДВП (538+°C) от експериментите в пилотната инсталация и връзките на всички параметри, показани в Таблица 6, беше направена корелационна матрица, представена в Таблица 7. От данните в Таблица 7 се вижда, че съдържанието на асфалтени във ДВП корелира със съдържанието на микровъглероден остатък (MCR) в ДВП и с вискозитета на ДВП. Данните

в Таблица 6 показват, че с увеличаване на температурата на реакцията и впоследствие увеличаване на конверсията съдържанието на асфалтени, съдържанието на MCR и вискозитетът на ДВП нарастват. С напредването на реакцията на хидрокрекинг неконвертираният вакуумен остатък все повече обеднява на водород, което се отразява от по-високото съдържание на MCR и по-високия вискозитет. Подобна връзка между ароматността (изразена чрез плътността и/или съдържанието на водород) и вискозитета е открита и за дънния продукт (шлам) от основната фракционираща колона на инсталацията за каталитичен крекинг на вакуумен газьол (ККФ).

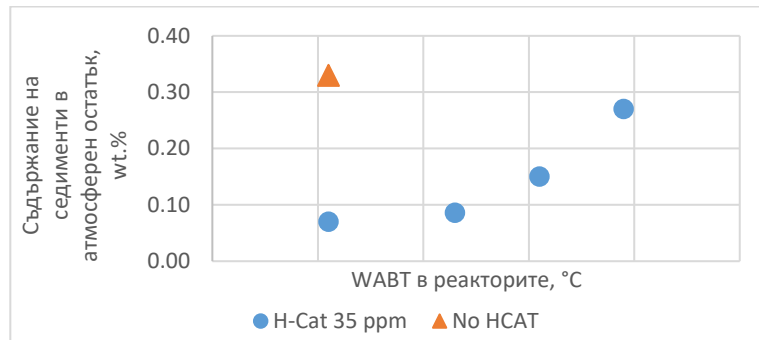
Таблица 6. Данни от експериментите в пилотната инсталация с и без използване на нано-катализатор HCAT.

Пробег	Суровина	1	2	3	4	5
		Без				
Нано катализатор		HCAT	HCAT	HCAT	HCAT	HCAT
ТОС, h ⁻¹		База	База	База	База	База
WABT, °C		База	База	База+6	База+10	База+14
Нетна конв. в H-Oil (540°C+), мас.%		64.2	65.2	68.1	74.4	80.0
Седименти в АО, мас.%	0	0.33	0.07	0.09	0.15	0.27
C ₇ асф. в ДВП, мас.%	7.3	11.5	9.0	11.0	11.7	16.3
MCR в ДВП, мас.%	18	25.5	25.5	27.0	28.0	34.0
Сяра в ДВП, мас.%	3.86	2.08	1.75	1.84	1.86	1.90
Вискозитет на ДВП при 150°C, cP		60.0	60.0	65.0	70.0	130.0
Газ добив, мас.% (C ₁ -C ₄)		3.70	3.70	4.30	5.00	5.90
Бензин добив, мас.% (C ₅ -146°C)		5.7	5.6	6.7	7.8	9.7
Дизел добив, мас.% (146-362°C)		25.7	26.3	28.5	32.4	36.6
ВО добив, мас.% (362-540°C)		32.9	33.1	31.7	31.6	29.3
ДВП добив, мас.% (>540°C)		29.6	29.4	26.4	21.1	16.3



a

b



c

Фигура 11. Зависимост на конверсията от температурата на реакцията (a) и криви на селективността на продуктите добиви (b) и съдържание на седименти в АО vs WABT (c).

Таблица 7. Корелационна матрица на параметрите от експерименталните данни, показани в Таблица 6.

	WABT	Конв.	TSE	Асф.	MCR	Сяра	Виск.	Газ	Бензин	Дизел	ВГ	ДВП
WABT	1.00											
Конв.	0.98	1.00										
TSE	0.05	-0.14	1.00									
Асф.	0.82	0.85	0.02	1.00								
MCR	0.90	0.94	-0.06	0.94	1.00							
Сяра	-0.11	-0.11	0.10	0.33	-0.01	1.00						
Виск.	0.81	0.88	-0.10	0.94	0.99	0.03	1.00					
Газ	0.98	1.00	-0.06	0.88	0.95	-0.07	0.89	1.00				
Бензин	0.98	0.99	-0.05	0.90	0.97	-0.04	0.92	1.00	1.00			
Дизел	0.98	1.00	-0.12	0.86	0.95	-0.10	0.89	1.00	0.99	1.00		
ВГ	-0.94	-0.94	-0.11	-0.93	-0.98	0.02	-0.94	-0.97	-0.98	-0.95	1.00	
ДВП	-0.98	-1.00	0.12	-0.86	-0.94	0.07	-0.88	-1.00	-0.99	-1.00	0.95	1.00

*Бележка: Маркираните в **получерно** стойности се отнасят за статистически значима корелация ($R \geq 0.75$; слаба корелация за $0.75 < R < 0.85$; средна корелация за $0.85 < R < 0.95$; силна корелация за $R \geq 0.95$).

IV.3.2. Влияние на нано-катализатор НСАТ върху седиментобразуването, конверсията, добивите и качеството на продуктите при промишлен хидрокрекинг на гудрон Н-Оil в ЛНБ.

Таблица 8 обобщава промишлените резултати с и без употреба на НСАТ в инсталацията за хидрокрекинг на ВО с кипящ слой-Н-Оil в ЛНБ. За проследяване на връзките между параметрите на хидрокрекинга Н-Оil, обобщени в Таблица 8, беше направена корелационна матрица (Табл. 9). Данните в Таблица 8 показват, че общата налична утайка (TSE) на продукта от дъното на атмосферната колона (АО) (тест с горещо филтриране на Shell, IP 375) не се увеличава независимо от повишаването на среднопретеглената температура на катализаторния слой (WABT), от База до База+7°C с употребата на НСАТ. Не се наблюдава промяна в общия потенциал за утайка (TSP = съдържание на утайка при тест с горещо филтриране след термостареене, IP 390) на ЧБКГ, което се получава чрез добавяне на тежък каталитичен газьол (ТКГ) от ККФ към дънния продукт от Н-Оil вакуумната колона (ДВП). Това потвърждава заключението, че свойството TSP на тежкото котелно гориво, произведено на базата на остатъчни фракции от Н-Оil, е трудно за контролиране. Подобно на резултатите от хидрокрекинг експериментите в лабораторната инсталация (Таблица 7) промишленият хидрокрекинг Н-Оil в ЛНБ също показва силна връзка на нетната конверсия с WABT ($R=0.95$) в реакторите. Връзката на WABT с добивите на продукти в промишления хидрокрекинг Н-Оil в ЛНБ не е толкова силна както регистрираната в лабораторната пилотна инсталация. Това може да бъде обяснено с неидеалното фракциониране на продуктите от реакционната смес в промишлената инсталация. Това показва, че може да бъде направено подобрене в екстрахирането на леките продукти с по-висока стойност от реакционната смес в промишления хидрокрекинг. Фигура 12 показва кривите на селективност на добивите на продукти, като функция на конверсията в промишления хидрокрекинг Н-Оil в ЛНБ. Тези криви на селективността не се различават много от наблюдаваните в лабораторната пилотна инсталация (Фигура 11 b).

Данните на Фигура 12 се характеризират с повече разсейване, подкрепяйки твърдението, че подобряването на степента на екстрахиране на леките продукти с по-висока стойност от реакционната смес в промишлената инсталация може да бъде постигнато. От казаното до тук, може да бъде направено заключението, че използването на технологията НСАТ в промишлената инсталация за хидрокрекинг Н-Оil позволява увеличаване на WABT със 7°C, което води до увеличение на конверсията с 6.7%, без нарастване на показателя TSE в АО.

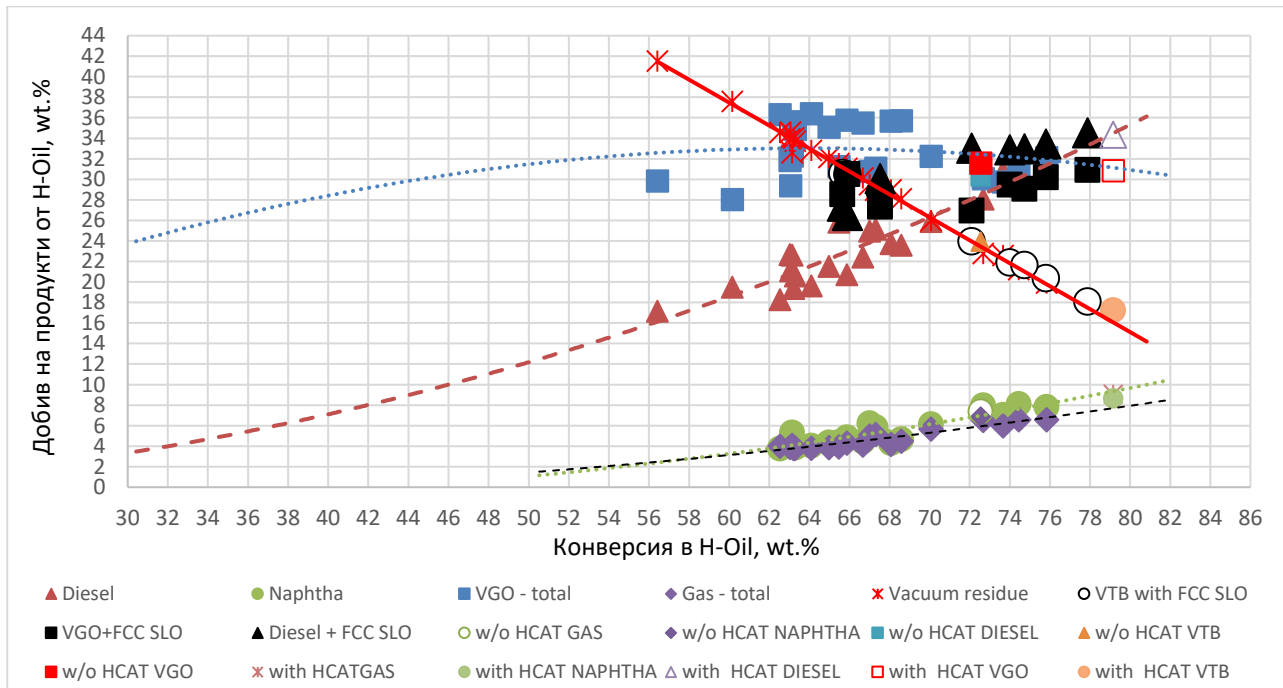
Таблица 8. Обобщение на данните от промишленото приложение на НСАТ в хидрокрекинга на гудрон с кипящ слой- Н-Оil в ЛНБ.

Дата	5.2. 2020	6.2. 2020	7.2. 2020	12.2. 2020	13.2. 2020	14.2. 2020	15.2. 2020	1.3. 2020	2.3. 2020	3.3. 2020	4.3. 2020	5.3. 2020	6.3. 2020	7.3. 2020	8.3. 2020	9.3. 2020
НСАТ (Дозиране)	Без	Без	Без	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ	НСАТ
ТОС, h ⁻¹	НСАТ	НСАТ	НСАТ	(Високо)	(Високо)	(Високо)	(Високо)	(Средно)	(Ниско)	(Ниско)	(Ниско)	(Ниско)	(Ниско)	(Ниско)	(Ниско)	(Високо)
Н-Оil WABT,°C	База	База	База	База	База	База	База	0.9*База	0.9*База	0.9*База	0.9*База	0.9*База	0.9*База	0.9*База	0.9*База	0.9*База
Н-Оil АО TSE, мас. %	База	База	База	База+5.5	База+6	База+7	База+6	База+6	База+6	База+6	База+6	База+6	База+6	База+6	База+6	База+6
ЧБКГ TSP, мас. %	0.12	0.10	0.22	0.10	0.09	0.07	0.12	0.07	0.08	0.08	0.08	0.07	0.07	0.06	0.06	0.05
Н-Оil Нет.конв., %	0.07	0.13	0.17	0.18	0.14	0.11	0.13	0.13	0.10	0.10	0.08	0.10	0.08	0.09	0.10	0.13
Н-Оil Бал. конв., мас. %	72.2	74.1	72.7	78.5	79.0	79.7	80.8	81.5	80.6	80.7	80.5	80.7	80.9	79.0	80.8	80.3
Газ, мас. %	72.4	72.8	72.4	77.9	78.6	79.0	79.3	82.67	82.28	82.53	81.94	81.44	80.76	80.15	80.86	80.81
Бензин, мас. %	7.39	7.40	7.40	8.41	8.38	8.83	9.30	9.23	9.34	9.29	9.74	9.69	9.01	9.28	9.05	9.35
Дизел, мас. %	6.6	7.0	7.1	7.5	7.7	8.4	8.9	9.5	8.9	8.5	8.8	9.0	8.7	8.3	8.9	8.9
ВГ, мас. %	29.6	30.4	31.0	33.3	34.0	34.6	34.2	35.6	35.2	35.2	34.4	33.7	34.5	34.7	35.0	34.6
ДВП, мас. %	32.6	31.7	30.5	32.5	32.3	30.9	30.8	32.6	33.1	33.8	33.3	33.5	32.8	32.1	32.2	32.3
Шлам от ККФ в сур. за Н-Оil, мас. %	24.6	23.5	23.7	18.5	17.8	17.4	17.2	14.0	14.4	14.2	14.7	15.1	15.8	16.7	15.8	15.9
Предсказана конв. с ЛНБ Н-Оil модел, мас. %	7.8	7.8	7.8	7.7	7.8	7.8	8.3	11.4	11.7	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	13.9	14.2
	74.7	74.8	74.7	79.9	80.5	81.4	81.5	82.6	82.5	82.5	82.6	82.6	82.5	82.4	82.6	82.5

Таблица 9. Корелационна матрица на промишлените данни от прилагането на НСАТ в Н-Оил в ЛНБ, използвайки данните от Таблица 8.

	ТОС	WABT	АО TSE	TSP	Нетна конв.	Баланс. конв.	Газ	Бензин	Дизел	ВГ	ДВП	Шлам от ККФ в сур. за Н-Оил	Предсказана конверсия
ТОС	1.00												
WABT	-0.56	1.00											
АО TSE	0.59	-0.71	1.00										
TSP	0.52	-0.16	0.48	1.00									
Нетна конв.	-0.71	0.95	-0.72	-0.20	1.00								
Баланс. конв.	-0.82	0.91	-0.72	-0.31	0.96	1.00							
Газ	-0.82	0.88	-0.67	-0.36	0.93	0.95	1.00						
Бензин	-0.84	0.82	-0.62	-0.28	0.93	0.92	0.93	1.00					
Дизел	-0.70	0.94	-0.65	-0.15	0.95	0.95	0.88	0.89	1.00				
ВГ	-0.58	0.31	-0.54	-0.49	0.39	0.55	0.46	0.32	0.31	1.00			
ДВП	0.80	-0.92	0.70	0.27	-0.97	-1.00	0.95	-0.92	-0.96	0.52	1.00		
Шлам от ККФ в сур. за Н-Оил	-0.94	0.51	-0.63	-0.46	0.63	0.73	0.72	0.73	0.63	0.55	-	0.71	1.00
Предсказана конверсия	-0.76	0.96	-0.75	-0.29	0.98	0.98	0.95	0.91	0.96	0.44	0.98	0.71	1.00

*Бележка: Маркираните в **получерно** стойности се отнасят за статистически значима корелация ($R \geq 0.75$; слаба корелация за $0.75 < R < 0.85$; средна корелация за $0.85 < R < 0.95$; силна корелация за $R \geq 0.95$)



Фигура 12. Криви на селективност на добивите на продукти, като функция на конверсията в промишления хидрокрекинг H-Oil в ЛНБ.

Таблица 10 представя данни за свойствата на суровината и продуктите от инсталацията за хидрокрекинг Н-Оил в ЛНБ със и без употреба на НСАТ. Данните в Таблица 10 показват, че увеличената WABT в реакторите заедно с употребата на НСАТ води до увеличение на плътността, съдържанието на асфалтени, плътността на асфалтените и точката на омекване на неконвертирания вакуумен остатък (ДВП). Като се използват данните от Таблица 8 и от Таблица 10, бяха получени следните конверсии на C₅- и C₇-асфалтени преди и след прилагането на НСАТ:

	Без НСАТ
Конверсия на C ₅ -асфалтени, мас.%	63.0
Конверсия на C ₇ -асфалтени, мас.%	71.0

Тези данни не предполагат промяна в конверсията на асфалтени в резултат от употребата на НСАТ в промишлената инсталация-Н-Оил в ЛНБ. Това потвърждава данните от пилотното обследване, които показаха липса на увеличение на конверсията на асфалтени (~70%), дори и когато конверсията на суровината продължава да нараства. Като се има предвид същата конверсия на асфалтените с употребата на НСАТ редуцирането на добива на ДВП поради по-високата конверсия на ВО е неминуемо свързано с увеличаване на концентрацията на асфалтените и полученото в резултат на това увеличение на температурата на омекване на ДВП. Трябва да се отбележи тук, че общата конверсия на асфалтени не винаги дава представа за промените, настъпващи в асфалтените. Например, най-реактивната асфалтенова фракция при хидропреработването на остатъци е тази, която е най-разтворима. Съотношението между асфалтеновите фракции с различна разтворимост оказва влияние върху утаяването при хидрокрекинг на остатъчни фракции.

Следователно е необходим по-задълбочен анализ на асфалтеновите фракции, за да се обясни подобряването на тяхната разтворимост в резултат от употребата на НСАТ, с последващо увеличаване на реакционната температура и конверсията на остатъчните суровини.

Таблица 10. Данни за свойствата на суровината и продуктите от инсталацията за хидрокрекинг-Н-Ойл в ЛНБ със и без употреба на НСАТ.

№	Проба	Дата	НСАТ	D ₁₅ , g/cm ³	НК	T ₁₀	T ₃₀	T ₅₀	T ₇₀	T ₉₀	T ₉₅	КК	CCR, мас.-%	C ₅ асф., мас.-%	C ₇ асф., мас.-%	C ₅ асф. D ₁₅ , g/cm ³	C ₇ асф. D ₁₅ , g/cm ³	Нас.-%	Аром.-%	Смол.-%	Асф.-%	Сяра, мас.-%	
1	Н-Ойл сур.	6.2.2020	Без НСАТ	1.031	304	473	575	621	659	710	739	820	17.2	19.2	14.6	1.156	1.179	15.8	65.0	4.7	14.6	3.74	
2	Н-Ойл сур.	13.2.2020	Със НСАТ	1.028	313	473	571	616	654	701	715	759	17.1	19.8	12.8	1.182	1.201	16.4	63.9	6.9	12.8	3.09	
3	Н-Ойл сур.	15.2.2020	Без НСАТ	1.019	233	456	569	615	653	702	718	780	17.1	19.3	13.1	1.163	1.175	18.4	62.3	6.2	13.1	2.84	
4	АО	6.2.2020	Без НСАТ	0.993	304	391	458	516	573	653	688	777			10.5		1.264	30.7	50.8	8.0	10.5	1.23	
5	АО	13.2.2020	Със НСАТ	0.992	280	379	442	498	558	642	680	771			9.16		1.285	30.9	52.0	8.0	9.2	1.08	
6	АО	15.2.2020	Без НСАТ	0.997	299	383	446	501	561	645	684	774			10.59		1.264	29.3	52.1	8.0	10.6	1.15	
7	ДВП	6.2.2020	Без НСАТ	1.046	350	529	573	604	642	697	718	819	26.2	30.2	18.4	1.220	1.279	21.8	47.9	11.8	18.4	1.80	
8	ДВП	13.2.2020	Със НСАТ	1.063	349	527	573	604	641	698	720	847	28.8	32.2	22.1	1.237	1.287	20.0	47.8	10.1	22.1	0.94	
9	ДВП	15.2.2020	Без НСАТ	1.069	382	528	572	603	640	695	715	800	24.2	35.1	24.7	1.235	1.251	19.5	45.4	10.4	24.7	1.58	
10	Дизел	6.2.2020	Без НСАТ	0.856	118	174	227	271	314	356	370	392											0.17
11	Дизел	13.2.2020	Със НСАТ	0.849	107	166	216	261	303	347	362	384											0.15
12	Дизел	15.2.2020	Без НСАТ	0.851	112	172	218	262	304	350	365	389											0.16
13	ТАГ	6.2.2020	Без НСАТ	0.936	247	342	381	402	425	467	491	552											0.55
14	ТАГ	13.2.2020	Със НСАТ	0.936	245	338	377	398	420	459	482	543											0.52
15	ТАГ	15.2.2020	Без НСАТ	0.938	247	339	379	400	422	462	485	546											0.56

16	ЛВГ	6.2.2020	No НСАТ	0.953	266	344	385	413	442	495	520	570	0.01	0.68
17	ЛВГ	13.2.2020	Със НСАТ	0.953	265	341	383	411	441	493	519	572	0.03	0.65
18	ЛВГ	15.2.2020	Със НСАТ	0.954	266	341	382	410	439	491	517	570	0.00	0.69
19	ТВГ	6.2.2020	Без НСАТ	0.963	361	421	460	488	514	548	562	599	0.17	0.88
20	ТВГ	13.2.2020	Със НСАТ	0.964	361	421	460	488	514	548	564	602	0.78	0.87
21	ТВГ	15.2.2020	Със НСАТ	0.968	360	420	458	486	513	546	561	595	0.50	0.92
22	ДВП	6.3.2020	Със НСАТ	1.044	400	540	583	614	650	705	735	852		1.65
23	ТАГ	9.3.2020	Със НСАТ	0.950	266	343	377	397	418	455	476	531		0.50
24	ЛВГ	9.3.2020	Със НСАТ	0.971	273	343	384	414	444	493	517	566		0.62
25	ТВГ	9.3.2020	Със НСАТ	0.9849	362	426	463	491	516	548	562	595		0.86

Таблица 10. (Продължение) Данни за свойствата на суровината и продуктите от инсталацията за хидрокрекинг-Н-Ойл в ЛНБ със и без употреба на НСАТ.

№	Проба	Дата	НСАТ	TSE, %	TSP, %	Томекв., °C	ADT, ml	V, ppm	Ni, ppm	Na, ppm	Al, ppm	Si, ppm	As, ppb	Kw
1	Н-Ойл сур.	6.2.2020	Без НСАТ					153.0	53	6.3	21	30	40.0	11.37
2	Н-Ойл сур.	13.2.2020	Със НСАТ					150	53	8.4	10	12	32.0	11.38
3	Н-Ойл сур.	15.2.2020	Със НСАТ					135.4	50	7.4	7	8	24.0	11.47
4	АО	6.2.2020	Без НСАТ	0.19	0.4		0.50	29.1	10	15.0	25	25	27.0	11.32
5	АО	13.2.2020	Със НСАТ	0.14	0.4		0.5	54	17	16	34	32	36.0	11.24
6	АО	15.2.2020	Със НСАТ	0.24	0.4		0.5	50.3	16	14	25	24	18.0	11.21
7	ДВП	6.2.2020	Без НСАТ			49.3		50.0	26	12	51	53	95.0	11.14
8	ДВП	13.2.2020	Със НСАТ			43.9		154	53	23	88	85	49.0	10.96
9	ДВП	15.2.2020	Със НСАТ			54.4		156	56	19	58	56	46	10.89
10	Дизел	6.2.2020	Без НСАТ											11.61
11	Дизел	13.2.2020	Със НСАТ											11.62
12	Дизел	15.2.2020	Със НСАТ											11.61
13	ТАГ	6.2.2020	Без НСАТ					0.42	1.10	0.5			<2,7	11.40
14	ТАГ	13.2.2020	Със НСАТ					0.33	1.1	0.6			2.8	11.38
15	ТАГ	15.2.2020	Със НСАТ					0.40	1.4	0.6			<2,7	11.37
16	ЛВГ	6.2.2020	Без НСАТ					0.48	4.20	0.9			9.9	11.26
17	ЛВГ	13.2.2020	Със НСАТ					0.83	4.5	1.0			9.1	11.25
18	ЛВГ	15.2.2020	Със НСАТ					0.46	0.6	0.5			<2,7	11.23
19	ТВГ	6.2.2020	Без НСАТ					1.3	6.9	1.2	< 5(1,2)	< 10(2,9)	4.4	11.54
20	ТВГ	13.2.2020	Със НСАТ					1.1	8.3	1.3	< 5(1,9)	< 10(3,7)	8.3	11.52
21	ТВГ	15.2.2020	Със НСАТ					1.3	8.8	1.4	< 5(2,4)	< 10(4,4)	14.0	11.46
22	ДВП	6.3.2020	Със НСАТ			65.8		144	5.5					11.19
23	ТАГ	9.3.2020	Със НСАТ					0.22	0.2					11.20
24	ЛВГ	9.3.2020	Със НСАТ					0.17	0.1					11.06
25	ТВГ	9.3.2020	Със НСАТ					0.35	0.4					11.29

Преди употребата на НСАТ температурата на омекване на ДВП в промишлената инсталация Н-Ойл в ЛНБ беше около 40°C. След употребата на НСАТ температурата на омекване на ДВП се увеличи до около 60°C. Тази промяна в свойствата на ДВП при увеличена конверсия на остатъчните фракции ще окаже влияние върху рецептите за производство на пътен асфалт от суровинни смеси, съдържащи ДВП от Н-Ойл. Не е регистрирана промяна в качеството на дизела след употребата на НСАТ. Газьолите (ТАГ, ЛВГ и ТВГ) показаха леко влошаване на качеството при увеличена конверсия с употребата на НСАТ. Характеризиращият фактор K_w , който е доказан като надежден показател за качеството на газьолите от Н-Ойл показва, че K_w на ТАГ се е понижил от 11.40 до 11.37, K_w на ЛВГ се е понижил от 11.26 до 11.23, а K_w на ТВГ се е понижил от 11.54 до 11.46.

IV.3.3. Влияние на нано диспергиращия молибденов катализатор НСАТ използван в ХККСВО Н-Ойл върху работата на ККФ.

За да се оцени влиянието на работата на инсталацията за хидрокрекинг- Н-Ойл, със и без употреба на НСАТ, върху работата на инсталацията за каталитичен крекинг ККФ беше изследвана работата на ККФ на датите 07.02.2020 (без употреба на НСАТ), 15.02.2020 (с НСАТ в Н-Ойл суровината) и 09.03.2020 (с НСАТ в Н-Ойл суровината, но с увеличено съдържание на шлам от ККФ в суровината за Н-Ойл). Резултатите са обобщени в Таблица 11. Първото впечатление е, че съдържанието на ВГ от Н-Ойл е различно за трите изследвани дати (22% за дата 07.02.2020; 17% за дата 15.02.2020; и 28% за дата 09.03.2020). Констатирано е, че съдържанието на ВГ от Н-Ойл оказва влияние върху работата на инсталацията ККФ в ЛНБ. Увеличаването на съдържанието на ВГ от Н-Ойл в суровината за инсталацията ККФ намалява конверсията на ККФ. Ако се използва регресията, разработена в по-рано изследване, където беше показано, че при всяко вариране с 1% на съдържанието на ВГ от Н-Ойл конверсията на ККФ може да варира с 0.3%, разликата в коригираните конверсии между дати 07.02.2020 и 15.02.2020 би станала 0.6%. Тази разлика е в рамките на неопределеността при измерване на конверсията на ККФ в ЛНБ за работа при едни и същи условия (0.8% е неопределеността на измерването на ККФ конверсията в ЛНБ). Следователно, не може да се направи заключение, че качеството на ВГ от Н-Ойл след употребата на НСАТ се е влошило до такава степен, че да засегне значително работата на ККФ в ЛНБ.

Данните от 09.03.2020 показват значителен спад в ККФ конверсията, резултат от увеличения дял на ВГ от Н-Ойл в суровината за ККФ (28%) и влошеното качество на ВГ от Н-Ойл, както може да се види от данните в Таблица 10 за тази дата.

Таблица 11. Резултати от работата на инсталацията за каталитичен крекинг (ККФ) в ЛНБ с и без употреба на НСАТ в Н-Ойл хидрокрекинг.

Катализатор	Nad.975	Nad.975	Nad.975
Дата	7.2.2020 (Без НСАТ)	15.2.2020 (Със НСАТ)	9.3.2020 (Със НСАТ)
Шлам от ККФ SLO в Н-Ойл сур., мас.%	7.8	8.3	14.2
ККФ сур., t/h	237	231	237
Шлам за рецикл в ККФ, t/h	0	4	0
%ВГ от Н-Ойл към ККФ сур.	22	17	28
Температура в лифт-реактора (ROT), °C	538	538	538
Темп. на суровината (CFT), °C	313	325	309
Темп. в плътна фаза (TRG), °C	688	688	689
Темп. в разрежена фаза (TRG), °C	700	700	702
К/В, мас./мас..	7.6	7.5	7.5
Добиви на база свежа сур., мас.%			
С2	4.4	4.4	4.4
С3	8.2	9.2	7.5
С4	12.4	12.6	11.6
С5+ Бензин	41.8	42.9	40.2
ЛКГ	11.0	10.5	11.2
ТКГ	10.0	8.6	10.1
Шлам(Slurry)	8.0	7.5	10.5
Кокс (Coke)	4.4	4.4	4.5
Конверсия	71.0	73.4	68.2
Коригирана конверсия при КК-195°C	71.6	73.4	68.2
Коригиран добив на бензин при КК-195°C	42.4	42.9	40.2
Коригиран добив на ЛКГ при КК-195°C	10.4	10.5	11.2
ККФ Бензин плътност при 15 °C, kg/m ³	740	740	743
НК, °C	34.2	34.8	37
10%, °C	50.3	51.4	53
50%, °C	86.9	88.3	91
90%, °C	162.5	164.6	166
КК, °C	191.4	195.1	197
ИОЧ	94.4	93.8	94
МОЧ	82.1	82	82
Парен натиск (RVP), kPa	55.8	55.6	51.6
ЛКГ плътност при 15 °C, kg/m ³	919.4	923.7	924.4
НК, °C	188	186	200
10%, °C	210	218	214
50%, °C	234	235	243
90%, °C	267	269	275
КК, °C	296	298	307

Всички тези фактори допринасят за намаляване на конверсията с около 3-4%. Редуцирането на съдържанието на шлам от ККФ в Н-Ойл суровината трябва да бъде преосмислено, особено след употребата на катализатор НСАТ, за който беше доказано, че намалява образуването на седименти в хидрокрекинга на ВО с кипящ слой- Н-Ойл.

IV.4. Влияние на твърдостта на режима в хидрокрекинг на гудрон - Н-Oil върху работата на инсталацията за каталитичен крекинг тип флуид.

В по-ранно изследване е проучен ефектът от смесване на ВГ от Н-Oil с хидроочистен прякодестилатен ВГ. Констатирано е, че ВГ от Н-Oil има много по-ниска реакционна способност от прякодестилатните ВГ, и че реакционната способност на сместа е линейна комбинация от реакционната способност на отделните ВГ, умножена по техния дял в сместа. В изследването обаче, не е проучено поведението на трите газьола (ТАГ, ЛВГ и ТВГ) от Н-Oil, в ККФ процеса. В настоящия дисертационен труд са изследвани ТАГ, ЛВГ и ТВГ, които са крекирани в лабораторна АСЕ инсталация за ККФ заедно с ДА от ДВП. Качеството на Н-Oil газьолите варира според твърдостта на режима в Н-Oil в този дисертационен труд. Поради тази причина, за да се оцени влиянието на ароматността, която се увеличава с увеличаването на температурата на Н-Oil реакцията, ДА от ДВП от Н-Oil също беше крекиран в лабораторната АСЕ инсталация. В Таблица 12 са показани свойствата на газьолите и ДА от ДВП от Н-Oil.

Таблица 12. Физико-химични свойства на ТАГ, ЛВГ, ТВГ, ДВП и ДА от ДВП (Н-Oil).

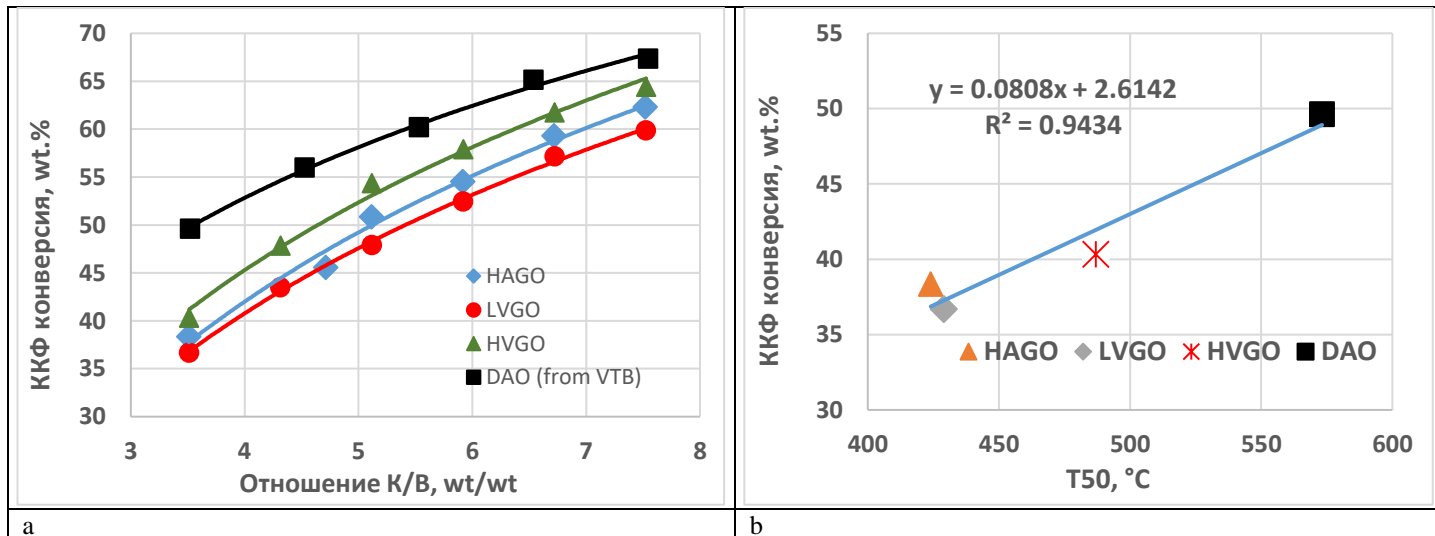
	ТАГ	ЛВГ	ТВГ	ДВП	ДА
Плътност при 15°C, g/cm ³	0.9122	0.9201	0.9300	0.9801	0.9730
Сяра, %	0.667	0.855	0.895	1.001	0.9850
НК, °C	277	257	354	385	224.2
10%, °C	359	335	413	524	463.4
30%, °C	400	387	452	572	533.6
50%, °C	424	429	487	606	573.2
70%, °C	447	478	516	646	613.6
90%, °C	493	534	554	702	680.8
КК, °C	587	618	631	825	710.8
SARA, тегл.%					
Наситени	48.8	47.3	44.3	34.5	40.9
Ароматни	49	50.1	53.1	44.2	52.4
Леки ароматни	19.5	12.7	15.5		
Средни ароматни	7.4	8	11.3		
Тежки ароматни	22.1	29.5	26.3		
Смоли	2.2	2.5	2.6	5.6	6.7
Асфалтени	0	0	0	15.7	0

Фигура 13а представя зависимостта на конверсията на трите газьола от Н-Oil и ДА от ДВП от Н-Oil от отношението катализатор/суровина. Интересно е да се отбележи, че най-ароматният ДА от ДВП от Н-Oil показва най-висока реакционна способност, следван от по-малко ароматния ТВГ. За разлика от прякодестилатните ВГ, при които реакционната способност в ККФ процеса се управлява от съдържанието на ароматни компоненти, реакционната способност на тежките остатъчни фракции от Н-Oil в ККФ процеса изглежда, че се управлява от тяхната молекулна маса. Колкото по-висока е молекулната маса, толкова по-висока е тяхната реакционна способност, както се вижда от данните на Фигура 13б. За молекулната маса на нефтените фракции е известно, че корелира с Т50. Въпреки това, селективността по кокс, както е показано на Фигура 14, се увеличава с увеличаване на съдържанието на ароматика, за което се знае, че корелира с плътността на нефтените фракции. Колкото по-високо е съдържанието на ароматика (плътността), толкова по-висока е склонността за образуване на кокс на ККФ суровината, независимо от произхода ѝ (прякодестилатна, или от Н-Oil).

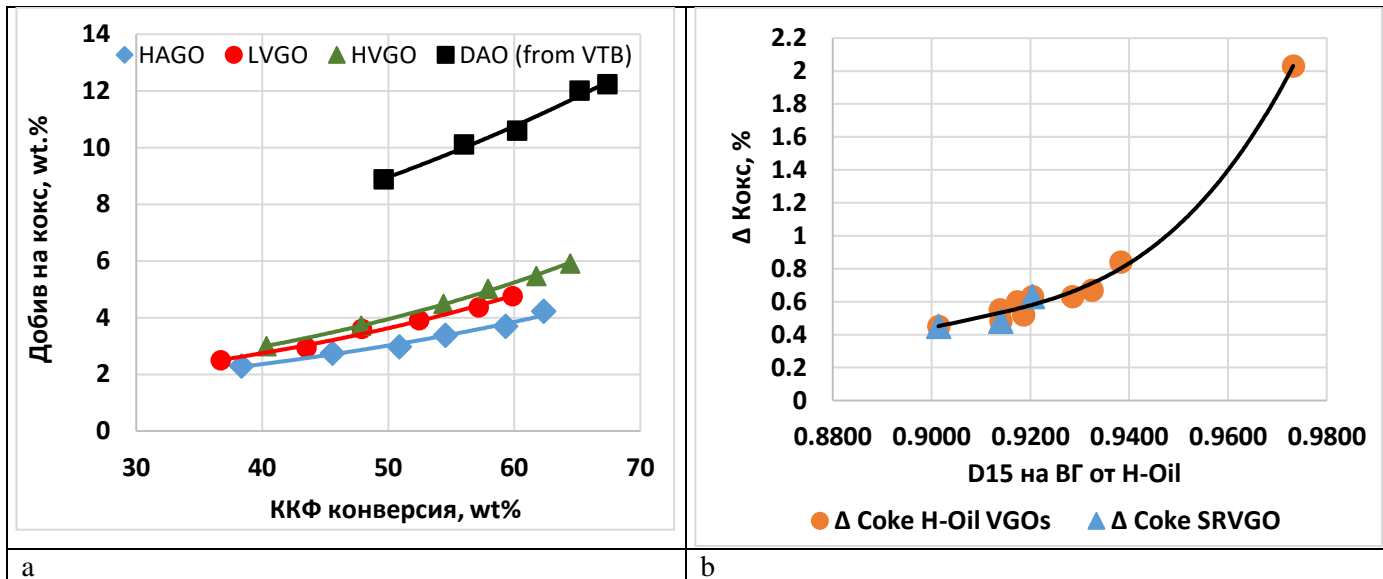
Лабораторните АСЕ експерименти с тежки фракции от Н-Oil посочват, че колкото по-висока е плътността на ВГ от Н-Oil, толкова по-висока е склонността му за образуване на кокс, което, както ще бъде показано по-късно, оказва пряко влияние върху Δ кокса, температурите на регенератора и впоследствие върху нивото на конверсия в промишлената ККФ инсталация.

В Таблица 13 са представени данни от промишлените експерименти, направени в ККФ в ЛНБ при сравнително малки вариации на температурата на реактора на ККФ (между 536 и 540°C), при почти еднаква производителност от около 240 t/h, с изключение на експеримент №2 (254 t/h), и малки вариации в температурата на комбинираната суровина (между 323 и 331°C). Зависимите променливи: температурите на регенератора, варираха в по-широк обхват в зависимост от качеството на ККФ суровината. ККФ суровината се състоеше от хидроочистен ВГ, който представлява смес от прякодестилатен ВГ, и ТАГ и ЛВГ от Н-Oil хидрокрекинг на гудрон, и от ВГ (Н-Oil), състоящ се от ТВГ и ЛВГ. Конверсията на ВГ от Н-Oil в ККФ беше изчислена чрез определената по-рано линейна зависимост на дела от прякодестилатен ВГ, умножен по 80.4 (това е конверсията на ХОПДВГ), и дела на ВГ от Н-Oil. Изчислената по този начин конверсия на ВГ от Н-Oil в ККФ варираше в диапазона между 48.9 и 75.8, което може да се счита за значително вариране на ККФ конверсията на ВГ от Н-Oil.

Таблица 13 включва и данни за температурата на реакцията на Н-Oil, която, както ще бъде показано по-късно, оказва влияние върху плътността на ВГ от Н-Oil. За да се изследват връзките на променливите от Таблица 13, беше направена корелационна матрица (Таблица 14).



Фигура 13. Зависимост на ККФ конверсията от отношението К/В(а) и зависимост на ККФ конверсията при съотношение К/В от 3.5 мас./мас.. от T_{50%} на наблюдаваните четири тежки нефтени фракции от Н-Оил (b).



Фигура 14. Графики на селективността по кокс на тежки нефтени фракции от H-Oil (a) и връзка на плътността на ВГ от H-Oil, ДА от ДВП и прякодестилатни ВГ с Δ кокс в ККФ процеса (b).

Данните в Таблица 14 посочват, че конверсията в ККФ най-силно се влияе от Δ кокса ($R=-0.90$). Делта коксът на свой ред зависи от съдържанието на ВГ от Н-Oil в суровината за ККФ и от конверсията на ВГ от Н-Oil в ККФ, както е показано в уравнението по-долу:

$$\Delta_{\text{кокс}} = 0.607 + 0.0032 \text{ ВГ (Н-Oil)}_{\text{ККФ сур.}} - 0.0022 \text{ ВГ (Н-Oil)}_{\text{ККФ конв.}},$$

$$R=0.952 \quad (3)$$

където:

ВГ (Н-Oil)_{ККФ сур.} - съдържание на ВГ (Н-Oil) в ККФ суровината, %;

ВГ (Н-Oil)_{ККФ конв.} - конверсия на ВГ (Н-Oil) в ККФ, %.

Уравнение 3 посочва, че увеличаването на дела на ВГ от Н-Oil в суровината за ККФ води до увеличаване на Δ кокса в ККФ.

Намаляването на конверсията на ВГ от Н-Oil в ККФ също води до нарастване на Δ кокса в ККФ. Данните от корелационната матрица в Таблица 14 показват, че конверсията на ВГ от Н-Oil в ККФ много силно корелира с реакционната температура в Н-Oil ($R=0.99$). Това предполага, че увеличаването на реакционната температура в Н-Oil намалява скоростта на реакциите на хидриране, което на свой ред води до увеличаване на съдържанието на ароматика и следователно на плътността на продуктите от Н-Oil. Данните на Фигура 15а показват, че увеличаването на реакционната температура в Н-Oil от 410 до 424°C води до увеличаване на плътността на ДВП с наклон от 0.0032 g/cm³/°C; плътността на ТВГ с наклон от 0.0016 g/cm³/°C; плътността на ЛВГ с наклон от 0.0011 g/cm³/°C; и плътността на ТАГ с наклон от 0.0007 g/cm³/°C. В температурния обхват 421-430°C зависимостта на увеличаване на плътността от увеличаването на реакционната температура е показано на Фигура 15b: увеличаване на плътността на ДВП с наклон от 0.0056 g/cm³/°C; увеличаване на плътността на ТВГ с наклон от 0.0023 g/cm³/°C; увеличаване на плътността на ЛВГ с наклон от 0.0018 g/cm³/°C; увеличаване на плътността на ТАГ с наклон от 0.0011 g/cm³/°C. Тези данни показват по-голяма зависимост на увеличаването на плътността с увеличаване на реакционната температура в Н-Oil.

Заслужава да се обърне внимание на това, че продуктите с по-ниска молекулна маса от инсталация Н-Oil показват по-малка зависимост на промяна на плътността им от промяна в реакционната температура. Например, за изследвания обхват на температурата на реакцията на Н-Oil плътността на Н-Oil дизела (фракция 170-360°C) при 15°C варираше около 0.850 g/cm³ и не показва зависимост от температурата на реакцията на Н-Oil ($R=0.11$).

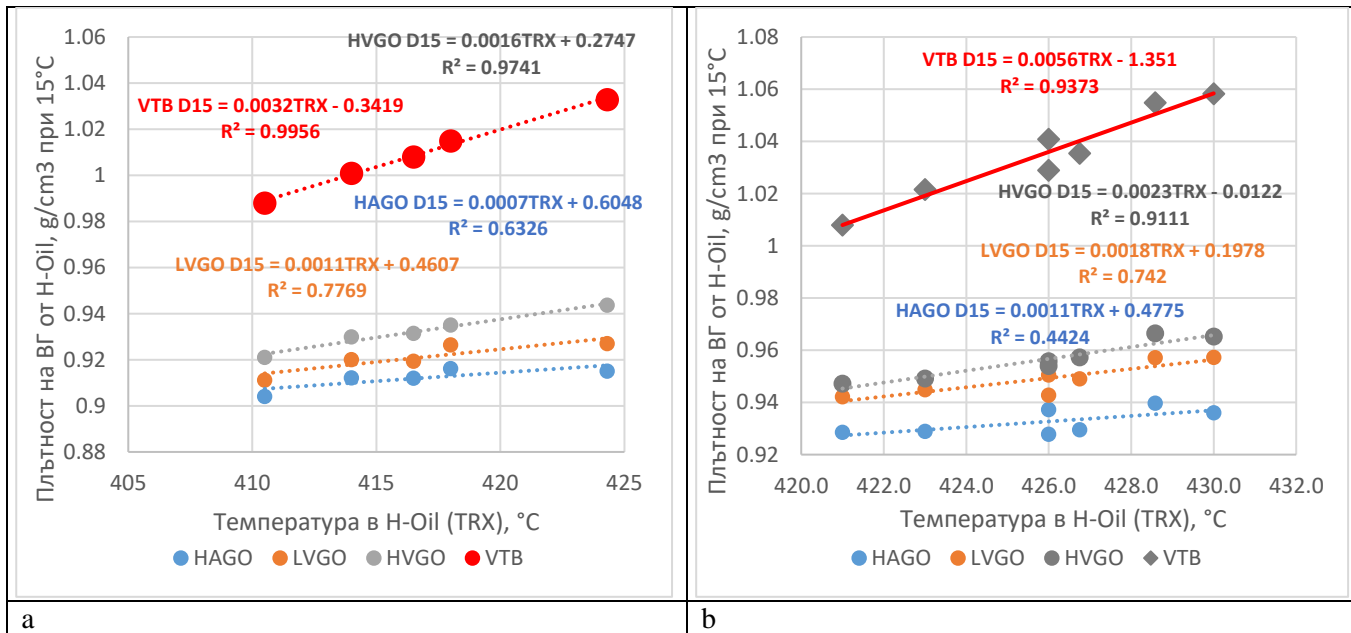
Таблица 13. Работни условия, ККФ конверсия, дял на газьоли от Н-Oil в суровините за ХОККФ и ККФ и твърдост на режима в Н-Oil, изразена чрез реакционната температура на хидрокрекинг на гудрон.

№	Подаване на свежа суровина t/h	Рецикъл на шлам, t/h	Температура на изход от лифт-реактора на ККФ, °C	Температура на комбинираната суровина, °C	Съотношение К/В, мас./мас.с.	Темп. в плътна фаза, °C	Темп. в разреден а фаза, °C	ККФ конверсия, мас.%	% Н-Oil ВГ в сур. за ХОККФ	% Н-Oil ВГ в сур. ови нат а	Н-Oil ВГ конверсия в ККФ,%	Темп. в Н-Oil (TRX), °C	Кокс, % от комбинацията		Топлина на реакцията в ККФ, kJ/kg суровина
													Кокс, %	Δ Кокс, %	
1	243	3.1	539	330	8.0	675	686	79.1	19.5	28.5	75.8	410	4.22	0.53	397.3
2	254	8.8	540	331	7.8	680	692	76.9	9.1	32.3	69.6	415	4.23	0.56	395.5
3	241	1.9	538	331	7.9	677	690	75.2	9.0	27.3	61.3	420	4.31	0.55	416.5
4	243	2.8	537	324	7.2	684	694	73.9	22.7	36.1	62.4	422	4.18	0.59	338.8
5	241	2.1	538	323	7.6	681	692	75.8	16.7	31.7	65.9	418	4.14	0.55	367.4
6	240	0	538	326	7.4	687	696	74.3	22.3	35.2	63.1	421	4.31	0.58	407.5
7	241	0	537	325	7.3	689	699	70.9	25.2	38.2	55.5	427	4.26	0.59	409.0
8	240	0	536	326	6.7	697	706	67.1	42.7	52.2	54.9	427	4.30	0.64	381.6
9	242	2.6	537	325	6.6	700	709	71.2	40.0	50.5	62.8	419	4.42	0.64	366.6
10	241	0	537	323	7.3	692	702	70.1	19.8	32.7	48.9	430	4.53	0.62	431.0

Таблица 14. Корелационна матрица на работните условия, ККФ конверсия, дял на Н-Oil газьоли в суровините за ХОККФ и ККФ и температурата на реакцията на хидрокрекинг на гудрон Н-Oil.

	Подаване на свежа суровина на t/h	Рецикъл на шлам, t/h	ROT, °C	CFT, °C	К/В мас./мас.	Темп в пл. фаза, °C	Темп в разр. фаза, °C	ККФ конверсия, мас. %	% Н-Oil ВГ в ХОККФ сур.	% Н-Oil ВГ в ККФ сур.	Н-Oil ВГ конверсия в ККФ, %	Темп. в Н-Oil, °C	Кокс, % от комбинираната суровина	Δ Кокс, %
Подаване на свежа суровина, t/h	1.00													
Рецикъл на шлам, t/h	0.94	1.00												
ККФ ROT, °C	0.74	0.77	1.00											
CFT °C	0.52	0.57	0.67	1.00										
К/В мас./мас.	0.36	0.38	0.82	0.59	1.00									
Темп в пл. фаза, °C	-0.35	-0.44	-0.77	-0.56	-0.94	1.00								
Темп. в разр. фаза, °C	-0.32	-0.40	-0.76	-0.51	-0.93	0.99	1.00							
ККФ конверсия, мас. %	0.46	0.60	0.88	0.54	0.84	-0.89	-0.89	1.00						
% Н-Oil ВГ в ХОККФ сур.	-0.48	-0.46	-0.76	-0.43	-0.90	0.85	0.83	-0.73	1.00					
% Н-Oil ВГ в ККФ сур.	-0.26	-0.26	-0.69	-0.34	-0.94	0.89	0.89	-0.77	0.94	1.00				
Н-Oil ВГ конверсия в ККФ, %	0.45	0.65	0.76	0.57	0.55	-0.66	-0.67	0.87	-0.35	-0.37	1.00			
Темп. в Н-Oil, °C	-0.48	-0.68	-0.78	-0.62	-0.57	0.65	0.65	-0.88	0.38	0.39	-0.99	1.00		
Кокс, % от комбинираната суровина	-0.22	-0.35	-0.38	-0.18	-0.37	0.61	0.62	-0.54	0.29	0.27	-0.62	0.52	1.00	
Δ Кокс, %	-0.28	-0.37	-0.77	-0.51	-0.94	0.97	0.97	-0.90	0.80	0.86	-0.70	0.69	0.62	1.00

*Забележка: Стойностите, маркирани в получер, се отнасят за статистически значима корелация. Слаба статистически значима корелация $0.75 \leq R \leq 0.85$; Средна статистически значима корелация $0.85 \leq R \leq 0.95$; Силна статистически значима корелация $R > 0.95$.



Фигура 15. Зависимост между температурата в H-Oil реактора и плътността на ТАГ, ЛВГ, ТВГ и ДВП от H-Oil, без преработка на шлам от ККФ в H-Oil (а), и с преработка на 7% шлам от ККФ в H-oil суровината (б).

Тези констатации предполагат, че H-Oil продуктите с по-висока молекулна маса са подложени на термичен крекинг и техните странични алкилни вериги се откъсват с увеличаване на температурата на реакцията. Колкото по-високо е молекулната им маса, толкова по-висока е скоростта на реакцията им на термичен крекинг. За ВГ е известно, че участва в първичния, като компонент на суровината, и във вторичния термичен крекинг при хидрокрекинг на гудрон. Интересният факт в това изследване, който доколкото ни е известно все още не е публикуван е, че реакционната способност на тежките остатъчни фракции от H-Oil, подобно на техния термичен крекинг в H-Oil процеса, също показва зависимост от молекулната им маса вместо от съдържанието на ароматни компоненти в тях, както е наблюдавано при каталитичен крекинг на прякодестилатни ВГ.

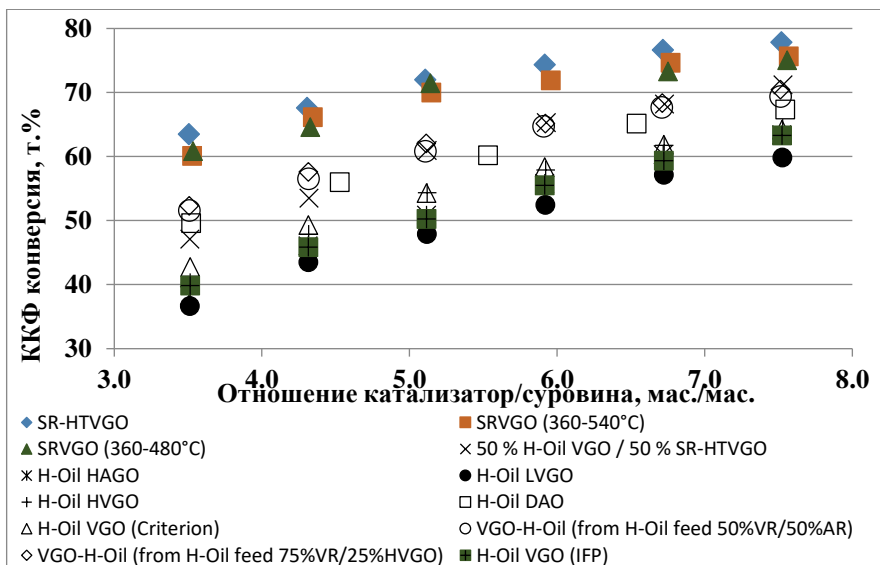
IV.5. Реакционна способност на вакуумни газьоли от H-Oil, получени при преработване на гудрони от различни типове нефт и различна твърдост на режима в H-Oil при процеса каталитичен крекинг тип флуид.

Характеристиките на суровините, използвани за извършване на крекинг-експериментите в лабораторната АСЕ инсталация за каталитичен крекинг са обобщени в Таблица 15.

На Фигура 16 е показано изменението на конверсията на проучваните 12 суровини за ККФ при промяна на отношението катализатор/суровина. Данните показват, че най-реакционно способните вакуумни газьоли са пряко-дестилатните, докато получените от H-Oil вакуумни газьоли демонстрират значително по-ниска конверсия. Видно е също, че получените от H-Oil вакуумни газьоли се различават по своята реакционна способност и разликата в тяхната конверсия може да достигне до 15%. Причината за варирането на реакционната способност на получените от H-Oil вакуумни газьоли е различното качество на суровината, преработвана в инсталацията за хидрокрекинг на гудрон в псевдо-кипящ слой H-Oil. Суровините за H-Oil, съдържащи ВГ произвеждат ВГ продукт от H-Oil по-богат на наситени компоненти. Това има положителен ефект върху тяхната способност за крекиране в ККФ.

Таблица 15. Характеристики на суровините за извършване на лабораторни крекинг експерименти в инсталация АСЕ за кат. крекинг.

No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Свойства на ККФ суровината	H-Oil ВГ (VGO) (IFP)	50 % H-Oil ВГ(VGO) /50 % ХОВГ(HT VGO)	ПДХОВГ (SR- HTVGO)	ПДВГ (SRVGO) (360-540°C)	ПДВГ (SRVGO) (360-480°C)	ВГ-H-Oil (от H-Oil суровината 50%BO(VR)/ 50%AO(AR))	ВГ-H-Oil (от H-Oil суровината 75%BO(VR)/ 25%ТВГ (HVGO))	H-Oil ВГ(VGO) (Criterion)	H-Oil ТВГ (HVGO)	H-Oil ЛВГ (LVGO)	H-Oil ТАГ (HAGO)	H-Oil ДА(DAO)
D_{15}^c , g/cm ³	0.9355	0.9186	0.9014	0.9204	0.914	0.9139	0.9174	0.9285	0.934	0.926	0.91	0.973
Сяра, мас. %	0.6089	0.386	0.1763	1.6949	1.6083	0.26	0.37	0.5	0.683	0.612	0.471	0.985
Азот, (мас. %)	0.27	0.18	0.08	0.12	0.10	0.20	0.19	0.28	0.27	0.31	0.29	0.25
Кокс по Копр., мас. %	0.3	0.2	0.1	0.4	0	0.2	0.2	0.2				
Дестилац. х-ки, (мас. %)												
НК, (°C)	299	285	282	311	303	310	310	308	338	255	277	224
5%, (°C)	345	340	335	356	343	341	343	341	383	310	336	463
10%, (°C)	365	361	357	377	361	356	360	357	402	331	357	534
50%, (°C)	450	445	441	460	427	429	453	442	476	417	408	573
90%, (°C)	525	526	528	541	482	510	518	516	540	524	475	614
95%, (°C)	541	544	550	562	496	527	529	529	555	544	499	681
КК, (°C)	588	598	613	628	551	649	561	568	607	615	576	711
Kw	11.7	11.9	12.1	11.9	11.8	11.8	11.9	11.7	11.8	11.6	11.8	11.8
Наситени, мас. %	47	53.9	55.7	50.6	53.1	58	56.6	49.0	44.3	47.3	48.8	30
Ароматни, мас. %	47.1	43.6	43.4	46.8	45.3	34.3	41.3	46.4	53.1	50.2	49	63.3
Леки ароматни, мас. %	13	17.6	20.9	13.8	14.2	13.8	14.5	14.0	15.5	12.7	19.5	
Средни ароматни, мас. %	10	8.9	9.9	16.9	14.3	13.8	6.7	8.4	11.3	8	7.4	
Тежки ароматни, мас. %	24.1	17.1	12.6	16.1	16.8	6.7	20.1	24.0	26.3	29.5	22.1	
Смоли, мас. %	5.9	2.4	0.9	2.6	0.9	20.1	2.1	4.6	2.6	2.5	2.2	6.7



Фигура 16. Изменение на конверсията на проучените 12 суровини за ККФ при промяна на отношението катализатор/суровина.

Поради по-ниското съдържание на азот в ПДХОВГ различните групи въглеводороди (наситени, леки и средни ароматни въглеводороди) са близо до точката на тяхното пълно крекиране при изследваните условия и зависимостта на увеличението на конверсията на ПДХОВГ от съотношението К/В е по-ниска.

Данните за каталитичен крекинг на изследваните 12 суровини при постоянен К/В 7.5 т./т. са обобщени в Таблица 16. Беше избрано съотношение К/В 7.5 мас./мас., тъй като то е най-представително за условията в промишлената ККФ инсталация в ЛНБ.

От данните в Таблица 16 се вижда, че разликата между нивата на конверсия на най-реакционно способния ПДХОВГ и най-малко реакционно способния ЛВГОТ от Н-Ойл е 18%. Като се има предвид, че една промяна в конверсията от 1% в промишлена ККФ инсталация, в зависимост от пазарната конюнктура, може да е равна на 20 000 USD/ден печалба, разлика в конверсията от 18% може да се счита за огромна. Прегледът на данните, публикувани в литературата за ККФ на вторични вакуумни газьоли, както и прегледът на тези, генерирани в този дисертационен труд показва, че конверсиите, получени от ККФ суровини, състоящи се от смеси от пряко-дестилатни и вторични вакуумни газьоли, представляват линейна комбинация от конверсиите на отделните ВГ. Ето защо, за да бъде преработването на вторични ВГ в ККФ икономически

привлекателно, тяхното максимално съдържание в суровинната смес е ограничено до 20-30%.

За да се проучат връзките между качеството на суровините, тяхната крекируемост, продуктовата селективност и качеството на продуктите беше направена корелационна матрица на данните в Таблица 16 и показана в Таблица 17. Данните в Таблица 17 показват, че съдържанието на азот е свойството на суровината за ККФ, което оказва най-силно влияние върху конверсията ($R=0.99$). Азотното съдържание изглежда, че е доминиращият фактор, който контролира тяхната крекируемост. Характеризиращият фактор K_w също има, макар и по-слабо влияние върху крекируемостта на ККФ суровината ($R=0.86$). Съдържанието на тежка ароматика също има статистически значима връзка с крекируемостта на ККФ суровината ($R=-0.75$). На всеки 0.01% колебание в азотното съдържание нивото на конверсия в ККФ се променя с 0.7%. Характеризиращият фактор K_w на извлечените в H-Oil газьоли варира между 11.6 и 11.9, както е видно от данните в Таблица 15. Това е равно на разлика в конверсията от 10.6%, както показват данните в Таблица 16. Следователно, качеството на получените в H-Oil ВГ може да варира значително и тяхната преработка в смеси с пряко-дестилатни газьоли в количество около 30% може да даде разлика в конверсията на ККФ суровините около 3%. Това може да съответства на печалба от 60 000 USD/ден, ако качеството на извлечените в H-Oil ВГ може да се подобри.

Селективността към производство на сух газ показва много силна зависимост от съдържанието на наситени компоненти в изследваните 12 суровини ($R= -0.98$). Колкото по-високо е съдържанието на наситени компоненти, толкова по-ниска е селективността към производство на сух газ.

ППФ не показва статистически значима връзка с характеристиките на суровината.

Селективността към производство на ББФ показва средна статистически значима връзка с плътността на суровината ($R= -0.91$). Това показва, че при ККФ на по-тежките суровини селективността към производството на ББФ ще бъде по-ниска.

Селективността към производство на бензин показва средна статистически значима връзка с ароматното съдържание на суровината ($R= -0.90$). Колкото по-ароматни са суровините за ККФ, толкова по-ниски ще бъдат конверсията и селективността към производството на бензин.

Селективността към производство на кокс е най-силно повлияна от плътността на суровината ($R= 0.94$) и ако за данните от Таблица 17 се използва полином от втори ред зависимостта между плътността на суровината и селективността по кокс става много силна ($R= 0.99$). Селективността към производство на кокс също показва относително силна връзка със селективността към производство на сух газ ($R= 0.94$).

Таблица 16. Данни от крекинг експериментите на 12 тежки фракции при К/В 7.5 т./т.

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	H-Oil ВГ (VGO) (IFP)	50 % H-Oil ВГ(VGO)/5 0 % ХОВГ(HTV GO)	ПДХ ОВГ (SR- HTV GO	ПДВГ (SRV GO) (360- 540°C	ПДВГ (SRVG O) (360- 480°C)	ВГ-H-Oil (от H-Oil суровина 50%BO(VR)/ 50%AO(AR))	ВГ-H-Oil (от H-Oil суровина 75%BO(VR)/ 25%ТВГ (HVGO))	H-Oil ВГ(V GO) (Criter ion)	H-Oil ТВГ (HVG O)	H-Oil ЛВГ (LVG O)	H-Oil ТАГ (HAG O)	H-Oil ДА(D AO)
Конверсия при К/В=7.5. т.%	63.4	71.19	77.8	75.7	75.1	69.4	70.5	63.9	64.21	59.9	63.4	67.4
Селективност по сух газ (%)	3.0	2.5	2.3	2.6	2.5	2.3	2.4	2.7	3.2	3.1	2.9	4.2
Селективност по С3 (%)	7.6	8.0	9.0	8.5	9.0	8.1	8.1	7.7	9.0	9.0	9.5	7.3
Селективност по С4 (%)	13.6	15.2	17.7	16.4	17.2	15.7	15.8	14.6	15.7	15.6	16.6	12.1
Селективност по СN (%)	66.7	66.9	65.7	65.5	64.6	68.1	67.5	68.0	62.3	63.6	63.9	57.2
Крекинг на дърни продукти (%)	46.3	50.4	56.4	56.4	56.6	50.0	50.7	48.3	47.7	52.6	49.6	60.3
Селективност по кокс (%)	7.3	5.69	4.8	5.8	5.2	6.18	6.7	7.2	9.2	7.9	6.7	18.2
LPG олефин.сѝд-е (%)	65.1	62.2	58.4	60.2	58.6	58.6	58.9	60.6	65.1	63.0	62.5	65.6
Олефини в бензина (%)	22.3	20.03	20.0	20.5	18.8	18.1	18.8	19.0	24.4	21.6	22.2	24.4
<i>n</i> -парафини в бензина(%)	3.5	3.33	3.2	3.2	3.1	3.2	3.3	3.2	3.3	3.1	3.2	5.1
<i>i</i> -парафини в бензина(%)	29.9	32.6	34.7	32.9	33.0	35.7	35.8	32.8	29.3	29.7	30.9	26.4
Нафтени в бензина (%)	9.4	8.8	7.9	7.7	7.6	9.2	9.1	10.2	8.7	8.6	8.5	8.3
Ароматика в бензина (Ю)	34.8	35.2	34.3	35.8	37.5	33.5	33.0	34.7	34.3	37.0	35.2	35.9
Бензин-ИОЧ	91.6	91.7	92.4	92.7	92.9	91.0	91.0	91.2	92.5	92.8	92.8	91.3
Бензин-МОЧ	80.1	80.8	81.6	81.6	82.0	80.7	80.7	80.6	80.7	81.2	81.4	79.3

Таблица 17. Корелационна матрица на параметрите от Таблица 16

	D ₁₅	Kw	Азот	Насит.	Аром.	Теж. аром.	C ₂ сел.	C ₃ сел.	C ₄ сел.	Б-н сел.	Кокс сел.	LPG Of	Б-н Of	Б-н nP
D ₁₅	1.00													
Kw	-0.34	1.00												
Азот	0.47	-0.81	1.00											
Наситени	-0.92	0.34	-0.50	1.00										
Ароматни	0.80	-0.25	0.41	-0.96	1.00									
Теж. аром.	0.68	-0.66	0.73	-0.84	0.84	1.00								
ККФ конв.	-0.40	0.86	-0.99	0.43	-0.36	-0.75								
C ₂ сел.	0.92	-0.38	0.55	-0.98	0.93	0.88	1.00							
C ₃ сел.	-0.60	0.10	-0.13	0.29	-0.09	0.14	-0.27	1.00						
C ₄ сел.	-0.91	0.44	-0.56	0.74	-0.56	-0.42	-0.75	0.81	1.00					
Бензин сел.	-0.71	0.07	-0.23	0.87	-0.90	-0.49	-0.89	-0.05	0.40	1.00				
Bot. Crack	0.22	0.44	-0.54	-0.30	0.36	-0.42	0.28	0.02	0.04	-0.55				
Кокс сел.	0.94	-0.19	0.42	-0.92	0.82	0.76	0.94	-0.46	-0.79	-0.84	1.00			
LPG Of	0.74	-0.52	0.70	-0.81	0.77	0.73	0.82	-0.21	-0.70	-0.61	0.66	1.00		
Бензин Of	0.67	-0.25	0.52	-0.84	0.86	0.66	0.84	0.04	-0.48	-0.80	0.69	0.91	1.00	
Бензин nP	0.88	0.00	0.19	-0.83	0.72	0.14	0.83	-0.59	-0.79	-0.75	0.94	0.55	0.57	1.00
Бензин iP	-0.79	0.50	-0.59	0.93	-0.92	-0.80	-0.93	0.10	0.64	0.82	-0.76	-0.92	-0.91	-0.64
Бензин Нар	0.14	-0.48	0.62	0.06	-0.22	0.28	-0.04	-0.51	-0.45	0.45	0.00	0.16	-0.14	-0.08
Бензин ARO	0.18	-0.39	-0.02	-0.35	0.44	0.30	0.33	0.27	0.01	-0.44	0.13	0.20	0.20	0.09
ИОЧ	-0.31	-0.02	-0.16	-0.02	0.23	0.27	-0.01	0.85	0.58	-0.28	-0.26	0.04	0.26	-0.35
МОЧ	-0.84	0.28	-0.54	0.65	-0.46	-0.28	-0.67	0.81	0.95	0.35	-0.78	-0.65	-0.47	-0.77

Бележка: Маркираните в плътно стойности обозначават статистически значима корелация ($R \geq 0.75 \leq 0.85$ – слаба корелация; $R \geq 0.85 \leq 0.95$ – средна корелация; $R \geq 0.95$ – силна корелация).

По-високата селективност по кокс би означавала по-висока дезактивация на катализатора, поради блокиране на активните центрове от кокса, отложен по повърхността на катализатора, което от своя страна води до увеличаване на скоростта на радикаловите реакции на термичен крекинг, които са по-селективни към производството на сух газ.

Олефинностите на ППФ и на бензина ($CN =$ крекиран бензин) са взаимно-свързани ($R= 0.91$) и зависят от съдържанието на наситени и ароматни въглеводороди в суровината. Колкото по-високо е съдържанието на наситени въглеводороди в ККФ суровината, толкова по-ниска е олефинността на бензина. Това означава, че ККФ суровините с по-високо съдържание на наситени компоненти промотират в по-малка степен вторичните реакции на водороден пренос, давайки ККФ продукти с по-ниско съдържание на олефини.

Съдържанието на нормални парафини в бензина демонстрира сравнително силна връзка със селективността по кокс ($R= 0.94$). Това предполага, че увеличението в съдържанието на n-парафини в бензина от ККФ се благоприятства от ускоряването на реакциите на термичен крекинг – резултат от по-висока деактивация на катализатора, поради по-високи скорости на коксообразуване.

От суровините за ККФ с по-високо съдържание на наситени се произвежда бензин с по-високо съдържание на изо-парафини ($R=0.93$), поради по-ниски скорости на вторичните реакции на водороден пренос и по-ниското насищане на изо-олефини от бензина.

Данните в Таблица 17 показват, че по-високото ИОЧ на бензина се благоприятства от по-високата C_3 селективност ($R=0.85$), докато по-високото МОЧ се благоприятства от по-високата C_4 селективност ($R=0.95$).

Резултатите от каталитичния крекинг на газьолите от H-Oil показваха, че подобно на каталитичния крекинг на други вторични газьоли, като газьолите от инсталации за коксуване на гудрон съдържанието на азот най-силно влияе върху конверсията на ККФ суровината. Колкото е по-високо азотното съдържание, толкова по-ниска е ККФ-конверсията и по-висока е зависимостта и от отношението катализатор/суровина. Следователно, за да се увеличи конверсията на газьолите от H-Oil са необходими по-високи отношения катализатор/суровина. Подобно на каталитичния крекинг на газьолите от инсталация за коксуване беше установено, че азотното съдържание в газьолите от H-Oil контролира крекируемостта на суровината. Също така беше потвърдено, че отлагането на кокс върху катализатора зависи главно от съдържанието на ароматни въглеводороди или плътността на ККФ-суровината, както е докладвано в литературен източник.

V. ИЗВОДИ

В резултат на проведеното изследване могат да се направят следните изводи:

1. Реакционната способност и склонността към образуване на седименти при хидрокрекинг в псевдокипящ слой на катализатора H-Oil на гудрони, произхождащи от 26 различни типа нефт зависи от четири свойства на гудрона: плътност (съдържание на наситени компоненти), съдържание на сяра, азот и асфалтени.
2. Увеличаването на плътността (намаление съдържанието на наситени компоненти) и съдържанието на сяра увеличават реакционната способност на гудрона и понижават неговата склонност към образуване на седименти при хидрокрекинг на гудрон H-Oil.
3. За предпочитане е да се увеличава твърдостта на режима в инсталацията за хидрокрекинг на гудрон в псевдокипящ слой H-Oil чрез увеличаване на реакционното време (намаление на обемната скорост), тъй като при този режим на работа се постига по-висока конверсия при едно и също или по-ниско съдържание на седименти в остатъчните хидрокрекирани фракции.
4. Потвърдено е, че асфалтените са основната причина за образуването на седименти в хидрокрекираните остатъчни фракции от H-Oil.
5. При еднакви други условия съдържанието на седименти в хидрокрекираните остатъчни фракции от H-Oil нараства линейно с увеличаване съдържанието на асфалтени.
6. Прилагането на нано дисперсен молибден съдържащ катализатор HCAT значително намалява образуването на седименти в атмосферния остатък, позволявайки повишаване на реакционната температура и увеличаване на конверсията при хидрокрекинг на гудрон H-Oil.
7. Конверсията на асфалтените при хидрокрекинг на гудрон H-Oil не се влияе от употребата на HCAT.
8. Увеличаването на реакционната температура при хидрокрекинг в псевдокипящ слой на катализатора H-Oil води до увеличаване съдържанието на ароматни компоненти в газьолите от H-Oil, което понижава нивото на конверсията на вакуумния газьол при неговия каталитичен крекинг и повишава температурата в регенератора в инсталация каталитичен крекинг поради по-голямото коксообразуване.

9. За първи път е установено в световната практика, че реакционната способност на тежки нефтени фракции, произхождащи от „Хидрокрекинг на гудрон H-Oil“ корелира с тяхната 50% температура на кипене (T50%).

10. Тежките нефтени фракции с произход от H-Oil, се характеризират с по-високо азотно и ароматно съдържание от тежките нефтени фракции от първичен произход и по тази причина, те са ниско реакционно способни и по-склонни към образуване на кокс при техния каталитичен крекинг.

11. Тежките нефтени фракции с най-високо съдържание на кондензирани ароматни структури и с по-висока плътност, извлечени от H-Oil, са по-склонни да ускорят дезактивацията на катализатора поради образуването на кокс при каталитичен крекинг. Това е свързано с по-висока селективност към производство на сух газ, по-ниска селективност по бензин, по-ниска селективност по C4 въгледороди и по-високо съдържание на нормални парафини в бензина и по-ниско моторно октаново число.

12. От суровините за хидрокрекинг на гудрон H-Oil, които съдържат вакуумен газьол при хидрокрекинг се получава вакуумен газьол по-богат на наситени компоненти. Това има положителен ефект върху тяхната реакционна способност при каталитичен крекинг.

VI. ПРИНОСИ

1. Изведеното регресионно уравнение описващо зависимостта между реакционната способност и свойствата на суровината за хидрокрекинг H-Oil може да се използва за оценка на икономическата ефективност от преработване на нови алтернативни видове нефт и техните смеси в рафинерията „Лукойл Нефтохим Бургас“. Също така изведената зависимост може да се използва за ежедневен мониторинг и оценка на реакционната способност на суровината за хидрокрекиране, позволявайки прогнозиране и своевременно оптимизиране на технологичния режим на инсталацията за хидрокрекинг на гудрон H-Oil.

2. Разкриването на влиянието на качеството на суровината и нейната реакционна способност, както и на твърдостта на режима, изразена чрез реакционното време (обемната скорост) и температурата, върху седиментообразуването при хидрокрекинг на гудрон H-Oil позволява навременно и правилно да се управлява съдържанието на седименти-основният и най-трудно контролиран показател за качество на стоковото котелно гориво.

3. Разкриването на влиянието на твърдостта на режима в инсталацията за хидрокрекинг на гудрон H-Oil върху добива и качеството на газьолевите фракции-суровини за каталитичен крекинг позволява да се предсказва

поведението на инсталацията за каталитичен крекинг и да се оптимизира съвместното действие на двата икономически най-ефективни процеса за дълбочинна преработка Хидрокрекинг и Каталитичен крекинг в рафинерията „Лукойл Нефтохим Бургас“.

Научни публикации във връзка с дисертацията:

1. D. Stratiev, I. Shishkova, V. Yankov, I. Kolev, R. Dinkov, E. Nikolaychuk, M. Mitkova, Feed Properties Relation to Reactivity and Sedimentation in Vacuum Residue Hydrocracking, *Oxidation Communications* 42, No 4, 484–495 (2019)

2. D. Stratiev, I. Shishkova, E. Nikolaychuk, R. Dinkov, G. Stoilov, V. Yankov, M. Mitkova, Impact of severity in the H-Oil vacuum residue hydrocracking on sediment formation, *Pet Coal* (2019); 61(5) 1166-1182.

3. D. Stratiev, I. Shishkova, G. Argirov, V. Yankov, D. Mountainland, B. Silverman, V. Toteva, Improving H-Oil Ebullated Bed Vacuum Residue Hydrocracking Performance By The Use Of Molecularly Dispersed HCAT® Catalyst, *Pet Coal* (2021); 63(3): 655-667.

4. D. Stratiev, I. Shishkova, V. Yankov, I. Kolev, M. Mitkova, Impact of H-Oil vacuum residue hydrocracking severity on fluid catalytic cracking unit performance. *Petrol. Sci. Technol.* 2020, VOL. 38, NO. 6, 565–573, <https://doi.org/10.1080/10916466.2020.1772821>.

5. D. Stratiev, I. Shishkova, V. Yankov, D. Yordanov, I. Tankov, Fluid catalytic cracking of H-Oil derived heavy oils, *Oxidation Communications* 43, No 2, 289–301 (2020).