



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ОРГАНИЧЕН СИНТЕЗ И ГОРИВА”

инж. Георги Стоилов Аргиров

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

НОВИ ТЕХНОЛОГИЧНИ РЕШЕНИЯ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА БЕНЗИНИ СЪС СВРЪХНИСКО СЪДЪРЖАНИЕ НА СЯРА

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

5. 10 Химични технологии (Технология на природните и синтетични горива)

Научни ръководители: Доц. дтн инж. Дичо Стоянов Стратиев

Проф. д-р инж. Георги Чолаков

Научно жури: 1. Доц. д-р Радостин Николов

2. Проф. дхн Слави Иванов

3. Проф. дтн Петко Петков

4. Проф. дн Славчо Раковски

5. Проф. д-р Георги Чолаков

София, 2012

Дисертационният труд е написан на 136 страници и съдържа 17 фигури и 35 таблици. Цитирани са 164 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Органичен синтез и горива”, състояло се на 26.04.2012 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 26.11.2012г. от 14 часа в зала 424, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Материалите са на разположение на интересующите се на интернет страницата на ХТМУ и в отдел „Научни дейности”, стая 406, етаж 4, сграда „А” на ХТМУ.

Използвани съкращения

БВБ	Бензин от висбрекинг
ББФ	Бутан-бутенова фракция
БХО	Бензин, получен от промишлени инсталации за хидроочистка на средно-дестилатни фракции
ВСТ	Водородсъдържащ газ
ЕС	Европейски съюз
ИОЧ (RON)	Изследователско октаново число
ИТК	Истински температури на кипене
КК (FBR)	Край на кипене
ККФ	Промислена инсталация за каталитичен крекинг тип флуид
ЛКГ	Лек каталитичен газбол
ЛНХБ	„Лукойл Нефтохим Бургас” АД
МОЧ (MON)	Моторно октаново число
МТБЕ	Метил третичен бутилов етер
НК (IBP)	Начало на кипене
НОБ	Ниско-октанов бензин, получен от промишлена инсталация за атмосферна дестилация
ОЧ	Октаново число
ППФ	Пропан-пропенова фракция
ПМС	Постановление на Министерски съвет
ТКГ	Тежък каталитичен газбол
УХК	умерен хидрокрекинг
ХО	хидроочистка
ААД	Средно абсолютно отклонение
C ₇₊	Въглеводороди с повече от седем въглеродни атома в молекулите си
K _w	Характеризиращ фактор на Уотсън
LPG	Течен газ пропан-бутан
M _w	Молекулна маса
МАТ	Тест за микроактивност в неподвижен слой катализатор
n	Коефициент на рефракция при 20 °C
N+2A	Характеристичен индекс на суровина за реформинг

NZSG	Бензин със съдържание на сяра, близко до нулата
RIT	Температура на вход в реактора
ULSD	Дизелово гориво с свръхниско съдържание на сяра
WABT	Средно масова температура на катализаторния слой
WAIT	Средно тегловна температура на вход в реактора

Въведение, цел и задачи

През 2003 г. Европейският парламент прие Директива 2003/17/ЕС, която регламентира изискванията за качествата на течните горива, търгувани на територията на ЕС. В спецификациите на бензините сярата трябваше да е под 50 ppm, а от 01.01.2009 г. тази граница беше намалена до под 10 ppm. В Р България съгласно ПМС № 114 от 28 Април 2011 г. за изменение и допълнение на Наредбата за изискванията за качеството на течните горива, условията, реда и начина за техния контрол, приета с ПМС № 156 от 2003 г., се регламентират следните по-важни показатели за автомобилни бензини: бензен – под 1% об.; арени – под 35 %об.; алкени – под 18 %об.; кислород – под 2,7 % (под 3,7 % след 01.09.2014 г.); индекс на летливост под 1050 (10VP+7E70). Тези нови изисквания към качествените характеристики на бензините значително ограничават възможностите на съвременните рафинерии. Новите норми съществено влияят, също така и на процесите алкилиране, изомеризация и полимеризация.

Изискванията за все по-ниско съдържание на арени в бензините налага ограничаване на съдържанието на високооктановия реформат в крайния бензин и насочва производството на бензини към повече алифатни въглеводороди, основно от процесите каталитичен крекинг, алкилиране и изомеризация. Бензинът от каталитичен крекинг, обаче носи около 90 % от алкените и сярата в стоковия продукт. Другите компоненти на бензиновия фонд като реформат, алкилат, МТБЕ и биоетанол имат изключително ниско или почти „нулево” съдържание на сяра и алкени, и не е необходимо да бъдат третирани за намаляване на това съдържание. В някои рафинерии принос за този висок процент на сяра и алкени имаше и бензиновата фракция от висбрекинг, съвместно преработвана в лифт-реактора на инсталацията за каталитичен крекинг тип “флуид”, но с влизането още на

стандарта ЕВРО 3 (под 150 ppm сяра в стоковите бензини), тази алтернатива стана невъзможна.

Облагородяването на бензиновия компонент от каталитичен крекинг е предизвикателство за съвременното нефтопреработване, поради високото съдържание на алкени и сяра в него.

Идеалният компонент за производството на екологично съвместими бензини е алкилатът, поради високото му октаново число, отсъствието на арени и сяра, и ниския му парен натиск. Този факт силно мотивира непрекъснат стремеж за подобряване на работата на съществуващите инсталации за производство на алкилат и получаване на продукт с високо октаново число и по-голям добив.

От друга страна, рафинериите са принудени постоянно да повишават гъвкавостта в преработвателната си схема за производството на екологично съвместими горива, предвид тенденцията за преработване на „утежнени” високосернисти видове нефт и причини, породени от динамиката и промените на пазарното търсене на продукти от нефтохимичния синтез. В тази връзка, изследването на възможностите за избор на най-добър вариант за производство на съвременни екологично съвместими бензини е сложен процес с голям практически принос, но и с теоретично значение. Изборът е специфичен за всеки един нефтопреработвателен завод, зависи от типа на преработваната суровина, и е необходимо да бъде съобразен с ограниченията на наличните инсталации от технологичната схема за преработване на нефта и пазарното търсене на продукти от нефтохимичния синтез. Намирането на най-добрите решения изисква анализ и преоценка на изискванията към качеството на компонентите, формиращи бензиновия фонд на даден нефтопреработвателен завод.

В светлината на изложеното по-горе, **целта** на настоящия дисертационен труд е да изследва някои нови технологични възможности за производство на екологично съвместими бензини със свръхниско съдържание на сяра. За постигане на целта е необходимо да се решат **следните задачи:**

1. Да се изследва съвместното хидрообработване на вакуум газьол с леки и тежки фракции на крекинг-бензин с оглед получаването на бензини със свръхниско съдържание на сяра;
2. Да се изследва влиянието на съдържанието на сяра в C_4 фракции върху каталитичната и изомеризираща активност на промишлени Pd-катализатори, използвани в процеса на селективно хидриране на 1,3-бутадиен. Да се проведе промишлен експеримент за съвместно преработване на хидрообезсерен вакуум-газьол и C_4 фракция от пиролиз в лифт-реактора на ККФ и да се изследва влиянието на този вариант за преработка на C_4 фракция върху въглеводородния състав и октановото число получения крекинг-бензин;
3. Изследвания в промишлена инсталация за каталитичен реформинг от хибриден тип за оценяване на предимствата ѝ пред полурегенеративната инсталация, при получаване на реформат за производство на екологично съвместими с изискванията на спецификациите стокови бензини. Да се проведат лабораторни изследвания с цел установяване на зависимости, които могат да се използват за мониторинг на качеството на получавания реформат;
4. Да се проведе изследване в лабораторни условия за хидрообработка на бензин от промишлена инсталация за висбрекинг.

I. ИЗСЛЕДВАНИЯ ВЪРХУ ПОЛУЧАВАНЕТО НА БЕНЗИН СЪС СВРЪХНИСКО СЪДЪРЖАНИЕ НА СЯРА ЧРЕЗ ХИДРООБРАБОТКА НА БЕНЗИНОВИ ФРАКЦИИ

За да се проследи влиянието на съчетана хидрообработка на суровини за получаване на бензини със свръхниско съдържание на сяра в настоящото изследване беше използван крекинг-бензин, получен от инсталация ККФ, при преработката в нея на хидрообработен в т. I.2. вакуум-газъл, дестилиран от нефт тип „Урал”.

I.1. Хидрообработка на леки и тежки фракции крекинг-бензин в пилотни условия, получени от хидрообработен вакуум-газъл

Известно е, че хидрообработката на целия крекинг-бензин води до значително понижаване на октановото число. Ето защо разделихме проба от крекинг-бензин на различни фракции, за да се установи какво е разпределението на сярата и на високо октановите алкени в него. Той беше характеризиран чрез разделяне първо на фракции 40 – 100 °C, 100 °C – 120 °C, 120 °C – 140 °C, 140 °C – КК в съответствие със стандарта ASTM D-86, след което беше определено тегловното съдържание на тези фракции в целия крекинг-бензин, заедно със съдържанието на сяра и алкени в тях. В резултат на това беше установено, че около над 60 % от сярата в крекинг-бензина е концентрирана във фракцията, кипяща над 140 °C, но само около 2 % от общото количество алкени се намира в тази фракция. С понижаване началото на кипене на тежкия крекинг-бензин се увеличава съдържанието на високо октанови алкени в него и следователно при хидрообработването би следвало да се очаква и по-голямо намаление на октановото му число. Това подсказва, че ако фракциите НК - 140 °C и 140 °C – КК се хидрират разделно ще се постигне намаляване на сярата при запазване на по-високо октаново число. За да се установи зависимостта между границата на делене

на крекинг-бензина на лек и тежък и загубата на октаново число при хидрообработка на тежкия бензин, друга проба от крекинг-бензин беше разделена с граници на фракционирание – 40 - 100 °C и 100 °C - КК; 40 - 140 °C и 140 °C – КК, с ректификационна колона, в съответствие със стандарта ASTM D 2892. Добивите на тежката част от бензина бяха съответно фракция 100 °C - КК - 30 %; фракция 140 °C -КК - 15%. По време на двете ректификации беше установено, че загубите на продукт са 13 %. След разделянето тегловното съотношение на фракции 40 - 100 °C и 100 °C - КК; 40 - 140 °C и 140 °C – КК бяха съответно 70:30 и 85:15. Загубите на продукт от 13 % бяха прибавени към леката част.

Табл. 1 представя резултатите от анализа на получените при фракционирането леки и тежки бензини. От данните в табл.1 се вижда, че тежкия крекинг-бензин с граници на кипене 140 °C – КК притежава по-високо ОЧ спрямо фракция 100 °C - КК, въпреки значителното по-ниско съдържание алкени, изо- и циклоалкани. Това предполага, че по-високото ОЧ на фракция 140 °C – КК се дължи на по-високото съдържание на арени в нея.

Таблица 1. Физикохимични свойства на целия крекинг-бензин и на отдестилираните от него леки и тежки фракции

Показатели	Изходен крекинг-бензин	Лек крекинг-бензин		Тежък крекинг-бензин	
		НК - 140 °C	НК - 100 °C	140 °C - КК	100 °C - КК
ПИАНО, %					
n-Алкани	4.0	4.2	4.5	1.6	2.4
i-Алкани	28.8	30.5	35.6	9.5	16.2
Алкени	25.1	26.1	32.0	1.6	5.2
Циклоалкани	7.9	10.2	9.7	2.5	6.6
Арени	29.9	24.1	13.6	73.5	61.4
Общо идентифицирани въглеводороди, %	95.7	95.1	95.5	88.7	91.8
Дестилация по ASTM D-86, °C					
НК	40	43	37	112	93
5%	51	55	46	152	115
10%	55	59	49	156	122

Показатели	Изходен крекинг-бензин	Лек крекинг-бензин		Тежък крекинг-бензин	
		НК - 140 °С	НК - 100 °С	140 °С - КК	100 °С - КК
50%	96	94	69	178	152
90%	170	145	117	205	188
КК	204	175	159	228	217
Общ добив, %	97	97	98	97	98
Плътност при 20 °С	0.7389	0.7289	0.6969	0.8484	0.8196
Сяра, ppm	44	24	15	160	112
ИОЧ	93.3	92.0	92.1	95	93.2
МОЧ	81.6	80.7	81.2	85.3	82.4

Хидрообработката на двете тежки фракции от крекинг-бензина - 140 °С - КК и 100 °С - КК беше проведено в пилотна инсталация OL 105 система NAKI върху катализатор ТК-576 BRIM на фирма „Haldor Topsoe” при следните условия: температура в реактора - 280 °С; обемна скорост - 2 h⁻¹; общо налягане в реактора - 3.6 МПа; кратност на циркулация – 200 Nm³ ВСГ /m³ суровина.

В табл.2 са представени въглеводородни състави на тежките фракции от крекинг-бензина - 100 °С - КК и 140 °С – КК, преди и след хидрообработката, и тяхното съдържание на сяра и октаново число .

Таблица 2. Въглеводороден състав на тежкия крекинг-бензин, преди и след хидрообработката, съдържание на сяра и октаново число

Показател	140 °С - КК	Хидрообработена 140 °С - КК	100 °С - КК	Хидрообработена 100 °С - КК
ПИАНО, %				
н-Алкани	1.61	2.59	2.37	4.31
изо-Алкани	9.49	10.76	16.15	19.87
Алкени	1.56	0.37	5.23	0.71
Циклоалкани	2.45	3.27	6.62	8.86
Арени	73.54	71.78	61.4	59.15
Неидентифицирани	11.35	11.16	8.23	7.10
Всичко	100	100	100	100
Сяра, ppm	160	0.9	112	0.8
ИОЧ	95.0	90.9	93.2	87.3
МОЧ	85.3	81.3	82.4	79.2
Δ ИОЧ	-4.1		-5.9	
Δ МОЧ	-4		-3.2	

Данните от табл. 2 показват, че в резултат на взаимодействието с водорода, съдържанието на сяра и в двата обработвани тежки бензина пада под 1 ppm, но в 140 °С – КК изходната сяра е повече. При този тежък бензин се хидрират около 76 % от алкените, а в тежкия бензин 100 °С - КК – около 86 %. И при двата бензина арените намаляват с около 2 %, а в резултат на хидрирането се увеличава съдържанието на алкани и циклоалкани в хидрообработените продукти.

В резултат на хидрообработката загубата на октаново число при фракция 140 °С -КК е с по около 4 пункта (ИОЧ и МОЧ), а на фракция 100 °С - КК – 5.9 ИОЧ и 3.2 МОЧ. За да се оцени общата загуба на ОЧ, бяха определени и октановите числа на смеси от нехидрообработените фракции НК - 100 °С и 100 °С – КК, и НК - 140 °С и 140 °С – КК. Получените резултати показаха при двете смеси октанови числа са с около 1 пункт по-ниски от тези на изходния крекинг-бензин, най-вероятно, поради загубите на високооктанови нискомолекулни компоненти при дестилацията на изходния крекинг-бензин на апарата „Fischer Autodest 800 AC”. Това наложи като база за сравнение при оценката на загубите на октаново число от изходния крекинг бензин да бъдат използвани октановите числа на сместа от получените от него лек и тежък крекинг-бензин. Резултатите за анализиранияте смеси са представени в табл. 3.

Таблица 3. Загуба на октаново число на смеси от крекинг-бензини и съдържание на сяра

Показател	Смес от фракция НК - 140 °С (85 %) и 140 °С - КК (15 %)	Смес от фракция НК - 140 °С (85 %) и хидрообработена 140 °С - КК (15 %)	Смес от фракция НК - 100 °С (70 %) и 100 °С -КК (30 %)	Смес от фракция НК - 100 °С (70 %) и хидрообработена 100 °С - КК (30 %)
Сяра, ppm	44	20.5	44	10.7
ИОЧ	92.5	91.8	92.4	90.7
МОЧ	81.4	80.8	81.6	80.6
ΔИОЧ	-0.6		-1.8	
ΔМОЧ	-0.6		-1.0	

Посоченото в табл.3 съотношение на нехидрообработените и хидрообработените компоненти за смесване съответства на материалния баланс, установен след разделянето на изходния крекинг-бензин на лек и тежък в апарат „Fischer Autodest 800 AC”. От данните в табл.3 се вижда, че при нива на съдържание на сяра в изходния крекинг-бензин от 44 ppm и при разпределение на сярата, показано в табл.1, след смесването на фракция НК - 100 °C с хидрообработена фракция 100 °C – КК, нивата на сярата в получената смес ще бъдат близо до целевите 10 ppm, докато за другите тежки фракции това би било невъзможно. Освен това данните в табл. 3 показват, че при сместа от фракциите НК – 100 °C и 100 °C - КК загубата на октаново число спрямо целия крекинг-бензин е 1.8 ИОЧ и 1.0 МОЧ, докато при сместа от фракциите НК - 140 °C и 140 °C – КК, загубата на октаново число е по 0.6 пункта от ИОЧ и МОЧ. Търсенето на по-ниска загуба на октаново число предполага, че е по-целесъобразно да се блендира фракция НК – 140 °C с хидрообработена фракция 140 °C – КК, обаче сярата в изходния крекинг-бензин трябва да бъде редуцирана. Ето защо, допускайки разпределение на сярата в изходния крекинг-бензин, посочен в табл.1, изчислихме, че при 20 ppm общо съдържание на сяра в целия изходен крекинг-бензин, съдържанието на сяра във фракция НК - 140 °C трябва да бъде около 10.9 ppm. При това ниво на сярата във фракция НК - 140 °C и по-ниско от 1 ppm съдържание на сяра в хидрообработения тежък бензин - 140 °C – КК, общото съдържание на сяра в целия крекинг-бензин след смесването ще бъде 9.4 ppm ($85\% \text{ НК - } 140\text{ }^{\circ}\text{C} * 10.9 + 15\% \text{ хидрообр. } 140\text{ }^{\circ}\text{C} - \text{КК} * 0.9$). Тогава загубата на октаново число би била 0.6 пункта от ИОЧ и МОЧ. От тук следва, че крекинг-бензин със свръхниско съдържание на сяра с минимална загуба на октановото число, може да се получи при фракциониране на крекинг-бензин с граница на делене от 140 °C и хидрообработка на фракцията 140

°C – КК при конвенционалните условия на работа на инсталациите за ХО на среднодестилатни фракции, като съдържанието на сяра в изходния крекинг-бензин не трябва да надхвърля 20 ppm.

I.2. Промислени изследвания на възможностите за получаване на нискосернисти крекинг-бензини чрез хидрообработка на вакуумен газьол

Възможностите на предварителното хидроочистване на суровината за каталитичен крекинг бяха изследвани в промишлената инсталация за хидроочистване на тежък вакуумен газьол в производство „ККФ” на ЛНХБ. Физико-химичните свойства на тежкия вакуумен газьол, суровина за ККФ, са представени в табл. 4, а работните условия, при които са проведени изследванията - в табл. 5.

Таблица 4. Физико-химични свойства на изследвания типичен тежък вакуумен газьол - суровина за инсталацията за хидроочистване преди ККФ.

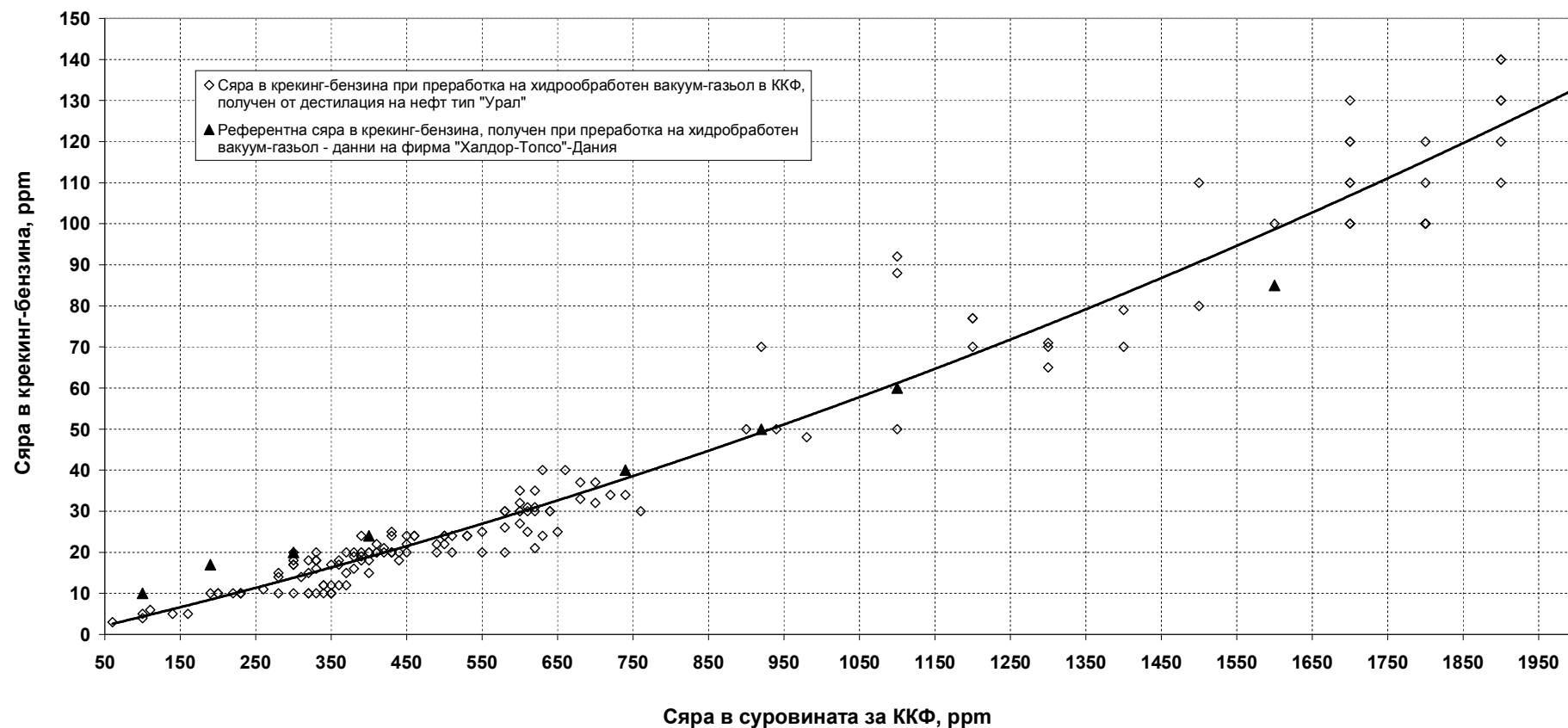
Показатели	Стойност	
Плътност при 20 °C, kg/m ³	915	
Характеризиращ фактор, Kw	11.85	
Сяра, %	1.9	
Общ азот, %	0.11	
Ni, ppm	0.1	
V, ppm	0.4	
Аренови въглеводороди, мас.%	39.9	
Дестилация по ASTM,	D-1160, °C	D-2887, °C
НК	246	300
5%	360	344
10%	381	362
50%	445	441
90%	512	521
95%	529	541

Таблица 5. Работни условия в хидроочистващата секция на суровината за ККФ, при които са проведени изследванията

Показатели	минимум	максимум
Обемна скорост, h^{-1}	0.84	1.19
Катализатор	TK-558	TK-558
Температура на вход на 1 ^{ви} реактор, °C	333	385
Средна масова температура (WABT) на реакторите, °C	346	399
Налягане на вход на 1 ^{ви} реактор, МРа	5.0	5.02
Отношение газ/суровина на вход в 1 ^{ви} реактор, Nm^3/m^3	316	347
Съдържание на H_2 в третиращия газ, % об.	85	89
Съдържание на H_2S в третиращия газ, ppm об.	100	91
Отношение свеж водородсъдържащ газ/суровина, Nm^3/m^3	62	66
Съдържание на H_2 в свежия водородсъдържащ газ, % об.	96.0	98.0

На фиг. 1 е представена графика на зависимостта на сярата в крекинг-бензина от сярата в хидрообработената суровина за каталитичен крекинг, построена с получени от нас данни от ККФ и съпоставими данни на фирма „Халдор Топсо“, приети като „референтна“ сяра.

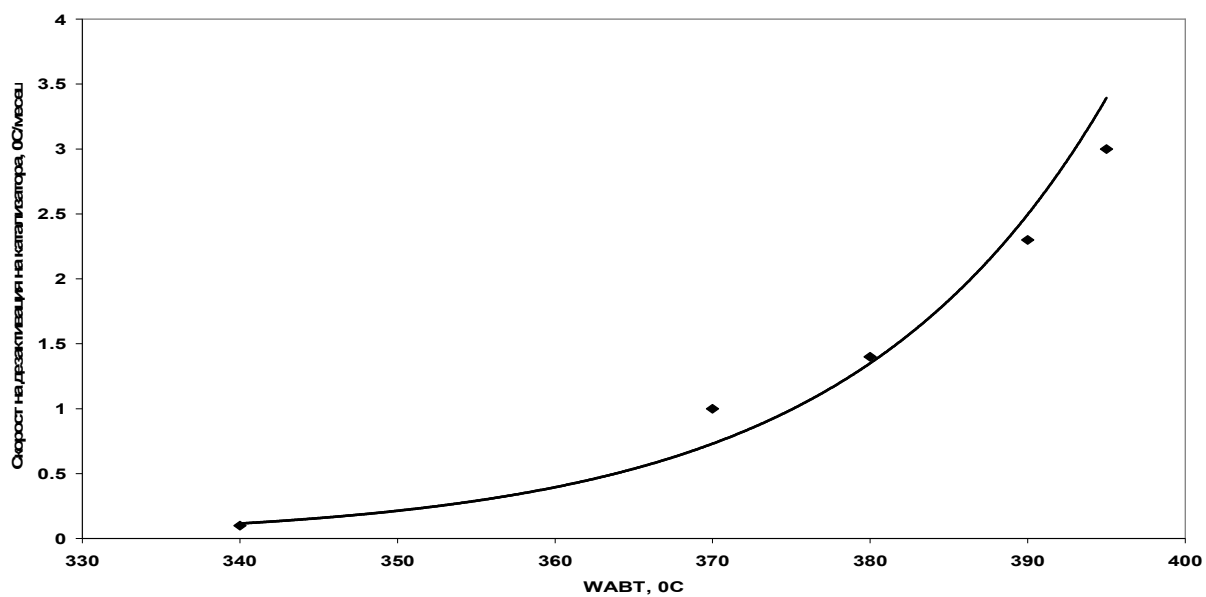
От тези данни се вижда, че постигането на сяра от 10 ppm в крекинг-бензина изисква сярата в суровината за каталитичен крекинг да бъде между 100 и 200 ppm, което не изисква допълнителна хидрообработка на получения крекинг-бензин.



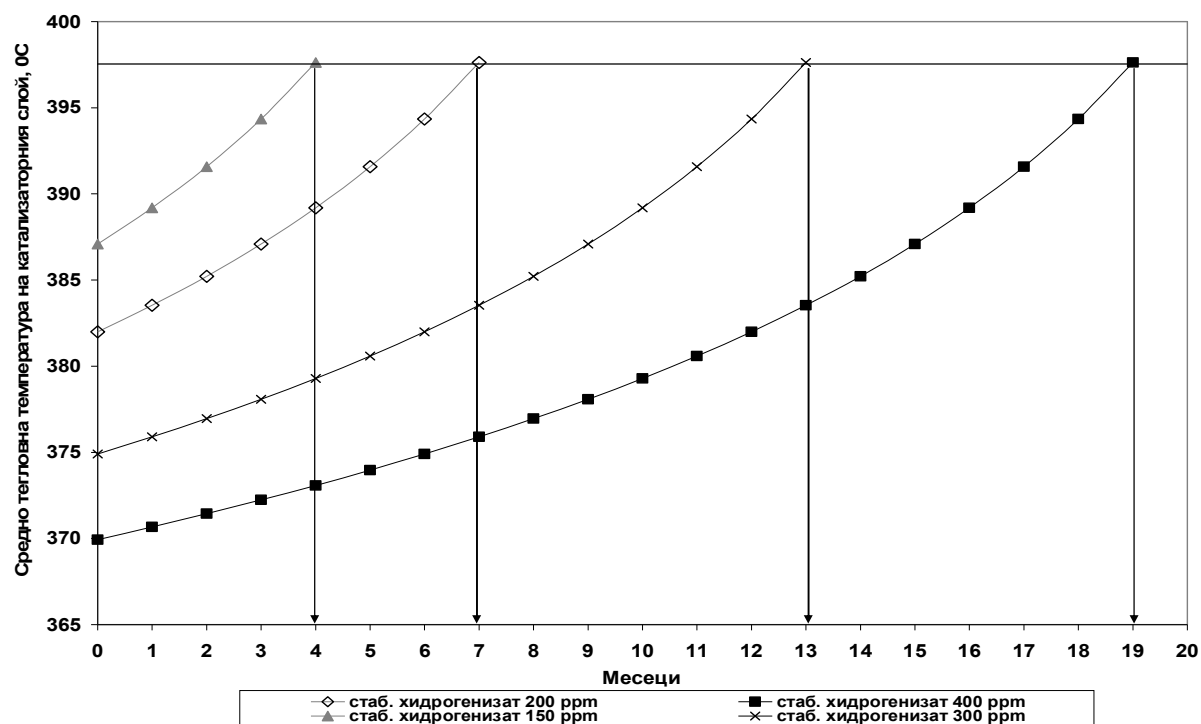
Фиг. 1. Зависимост на сярата в крекинг-бензина от сярата в суровината за каталитичен крекинг (стабилен хидрогенизат)

За да се направи количествена оценка относно възможността промишлената инсталация за хидроочистване на тежък вакуумен газьол в производство „ККФ” на ЛНХБ да обезпечи ниво на сяра в суровината за ККФ, достатъчно за производство на крекинг-бензин със съдържание на сяра до 10 ppm, е необходимо да се познава кинетиката на процеса хидрообезсерване на тежък вакуумен газьол. Условиата, при които са направени кинетичните изследвания са представени в табл.5. В резултат на кинетичните изчисления беше установено, че хидрообезсерването на тежък вакуумен газьол в инсталацията за хидробработване на суровината за ККФ над свеж катализатор ТК-558 BRIM при температура на реакцията - $WABT=375^{\circ}C$ се подчинява на 1,6 порядък на кинетично уравнение за скоростта на хидрообезсерване. Зависимостта на скоростната константа от реакционната температура в изследвания диапазон се подчинява на уравнението на Арениус и параметрите k_0 и E_a в него са съответно $E_a = 32.6 \text{ kcal/mol}$ и $k'_0 = 7.07 \cdot 10^{11}$. Тук трябва да отбележим, че получените стойности се отнасят за работата на свеж ТК-558 катализатор, който се намира в началото на цикъла от своята експлоатация.

На фиг. 2 е представена графика на зависимостта на скоростта на дезактивация от реакционната температура ($WABT$). На база на тези данни беше изчислена очакваната продължителност на междурегенерационния цикъл на катализатор ТК-558 Brim при различно ниво на сяра в стабилния хидрогенизат (суровина за ККФ) и една и съща обемна скорост от 1.19 h^{-1} . Очакваните продължителности на цикъла при максимално допустимата $WABT=398^{\circ}C$ в края на междурегенерационния цикъл на катализатора (ограничена от материала на реакторите) са представени на фиг.3.



Фиг. 2. Скоростта на дезактивация като функция от температурата на реакция (WABT)



Фиг.3. Продължителност на междурегенерационния цикъл на катализатор ТК-558 Вгim при различно ниво на сяра в стабилния водороденizat (суровина за ККФ)

От фиг. 1 се вижда, че 20 ppm сяра в крекинг-бензина се получава при ниво на сярата в суровината за каталитичен крекинг от порядъка на 400 ppm. От фиг. 3 пък се вижда, че при 400 ppm сяра в стабилния хидрогенизат очакваната продължителност на цикъла е 19 месеца. Следователно, единствено варианта с комбинирането на предварителното хидробезсерване на суровината на ККФ с конвенционално хидрообработване на тежкия бензин (фракция 140 °C – КК) позволява да се постигне най-дълъг междурегенерационен цикъл на катализатора с минимална загуба на октановото число на хидрообработения крекинг-бензин, което би било най-благоприятно за икономиката на инсталацията за хидробезсерване на суровината на ККФ.

II. ИЗСЛЕДВАНЕ ВЛИЯНИЕТО НА КАЧЕСТВОТО НА C₄ ФРАКЦИИ И КРЕКИНГ-БЕНЗИНИТЕ ВЪРХУ ВЪЗМОЖНОСТИТЕ ЗА ПОЛУЧАВАНЕ НА НИСКОСЕРНИСТИ БЕНЗИНИ

II.1. Влияние на съдържанието на сяра в C₄ фракциите върху каталитичната и изомеризираща активност на Pd-катализатори

Известно е, че високото съдържание на 2-бутен и ниските нива 1,3 бутадиен в C₄ фракцията – суровина за процеса сярно-кисело алкилиране подобряват добива и октановото число на получавания алкилат. Съществена роля за постигане на тези нива има устойчивостта на катализатора за селективно хидрообработване на C₄ фракцията срещу съдържанието на сяра в нея, което се явява условие за запазване на добрата му селективност и хидроизомеризираща способност. В модифицирана пилотна инсталация OL 105 система NAKI за работа с втечнени газове беше изследвана устойчивостта спрямо сяра, при селективно хидриране на съдържащия се в C₄ фракции бутадиен до бутени, на осем Pd-съдържащи

промишлени катализатори. Те бяха доставени от фирми „Engelhard”, „Procatalyse”, „BASF”, „SÜD-CHEMIE”, „Kataleuna” и са означени със символите от “А” до “Н”. Pd беше нанесен върху носител Al_2O_3 . Съдържанието му в катализаторите варираше в диапазона от 0,2 до 0,7 %. Pd-съдържащите промишлени катализатори се доставят редуцирани и са извънредно активни в първоначална си форма. За активирането на катализаторите бяха анализирани процедурите, предоставени от фирмите-производители. Тъй като не бяха установени съществени различия между тях, за активация на катализаторите беше избрана процедурата на фирмата „BASF” - доставчик на катализатора PGC („Н”).

Изпитанията в пилотната инсталация за сравняване на каталитичните свойства протичаха в условия близки до тези на работа на промишлена инсталация за селективно хидриране. Катализаторите бяха изследвани с реални суровини, получавани в ЛНХБ: C_4 фракция от инсталацията за производство на бутадиен (съставът на фракцията е показан в табл. 6 и табл. 7); C_4 -фракция от инсталация „Каталитичен крекинг” (съставът на фракцията е показан в табл. 8); Рафинат II, получаван на изход от инсталацията за синтез на МТБЕ (съставът на Рафинат II е показан в табл. 9). Пробите от C_4 -фракции бяха отбирани в бутилки при налягане от 0.6-0.7 МРа, при което те бяха в течно състояние.

Изпитания със суровина, несъдържаща сяра

Изпитанията трябваше да бъдат стандартизирани с оглед сравняване на работата на катализаторите при едни и същи условия. Затова изследванията започнаха с C_4 фракция от инсталация за производство на бутадиен, в която сярата отсъства. Резултатите от сравнителните изпитания на всички катализатори при нейното хидриране са представени в табл. 6 и табл. 7.

Таблица 6. Хидриране на C₄ фракция от инсталация за производство на бутадиен върху катализатори „А” до „Е” при температура на вход в реактора 30 °С, налягане 1.3 МПа, обемна скорост 16 h⁻¹ и стехиометрично количество водород

Компоненти	Въглеродороден състав, %					
	Суровина	Хидрогенизат				
		Катализаторни образци				
		А	В	С	Д	Е
Пропан	0.20	0.30	0.40	0.50	0.50	0.40
Циклопропен	0.05	0.03	0.04	-	-	-
Пропилен	0.30	0.70	0.70	0.50	0.50	0.60
Пропадиен	0.50	-	-	-	-	-
Изобутан	1.10	1.00	1.20	1.40	1.60	1.40
Н-бутан	6.20	9.20	10.90	11.30	11.30	11.70
Метилциклопропан	0.07	0.07	0.07	-	0.07	-
Транс 2-бутен	8.40	12.60	14.80	19.50	20.00	17.70
Цис 2-бутен	4.70	8.00	9.40	11.10	10.50	10.40
1-бутен	28.00	20.10	14.10	7.60	7.10	9.60
Изобутен	49.80	47.80	48.20	47.80	48.00	47.90
Метилциклопентан	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
Метилацетилен	0.50	-	-	-	-	-
Изопентан	0.03	0.04	0.03	0.04	0.02	0.03
Бутадиен	0.20	Отс.	0.02	Отс.	Отс.	Отс.
Сума пентени	Сл.	-	-	-	-	-

Таблица 7. Хидриране на C₄ фракция от инсталация за производство на бутадиен върху катализатори „F”, „G” и „H” при температура на вход в реактора 30 °С, налягане 1.3 МПа, обемна скорост 16 h⁻¹ и стехиометрично количество водород.

Компоненти	Въглеродороден състав, %			
	Суровина	Хидрогенизат		
		Катализаторни образци		
		F	G	H
Пропан	0.30	0.40	0.60	0.50
Циклопропен	0.10	0.07	0.07	0.06
Пропилен	0.10	1.00	0.90	1.00
Пропадиен	0.65	-	-	-
Изобутан	0.90	0.90	1.00	1.00
Н-бутан	5.79	8.10	9.40	9.80

Компоненти	Въглеродороден състав, %			
	Суровина	Хидрогенизат		
		Катализаторни образци		
		F	G	H
Метилциклопропан	0.06	0.07	0.07	0.07
Транс 2-бутен	8.40	16.40	20.20	15.70
Цис 2-бутен	5.20	11.10	11.70	11.30
1-бутен	26.60	12.50	6.80	11.70
Изобутен	49.90	49.30	48.90	48.70
Метилциклопентан	0.10	0.08	0.09	0.10
Метилацетилен	1.50	-	-	0.01
Изопентан	0.07	0.03	0.02	0.03
Бутадиен	0.28	Отс.	0.01	0.01
Сума пентени	-	-	-	-

Резултатите в табл. 6 и табл. 7 показват, че при еднакъв пробег (5 часа) конверсията на бутадиен върху всички катализатори варира между 90 до 100 %. По активност образците могат да се подредат в следния низходящ ред:

$$E = C = D = A = F > G = H > B$$

Селективността по-отношение хидрирането на алкените намалява в следния низходящ ред:

$$F > A > G > H > B > D = C > E.$$

По активност в реакцията изомеризация на 1-бутен до 2-бутен установихме следния низходящ ред:

$$D = G > C > E > H > F > B > A.$$

На база на горните резултати в по-нататъшните изпитания не бяха включени образци „G” и „B”, тъй като те имат по-ниска активност от алтернативните образци („F” и „A”) на съответните фирми. Същите показаха и по-лоша селективност по отношение реакцията на хидриране на алкените.

Изпитания със суровини съдържащи сяра

Пробите от C₄ фракции от инсталация „Каталитичен крекинг” и Рафинат II, получаван на изход от инсталацията за синтез на МТБЕ бяха отбрани при нива на сярата в хидрообработения вакуум-газъл от 1000 - 2000 ppm.

Таблица 8. Характеристика на използваните бутан-бутенови фракции от инсталация „ККФ”

Показатели	C ₄ фракция (“ККФ”)					
	Суровини					
1. Въглеродороден състав, %	S113	S130	S146	S152	S220	S800
Пропан	0.50	0.40	1.50	0.70	0.70	-
Циклопропан	-	-	-	-	-	-
Пропилен	0.10	сл.	0.60	0.10	0.20	-
Пропадиен	-	-	-	-	-	-
Изобутан	30.20	27.70	33.40	29.90	30.90	32.80
Н-Бутан	8.20	8.30	7.90	7.10	8.00	7.30
Метилциклопропан	-	-	-	-	-	-
Транс 2-бутен	17.40	18.10	16.70	16.70	17.10	17.50
Цис 2 -бутен	12.60	12.70	11.30	11.40	11.60	12.80
1-бутен	14.30	14.80	14.40	15.20	14.80	13.60
Изобутен	15.10	17.40	13.80	18.40	16.40	14.70
Метилциклопентан	-	-	-	-	-	-
Метилацетилен	-	-	-	-	-	-
Изопентан	0.90	0.13	0.02	-	0.01	0.40
1,3-бутадиен	0.29	0.27	0.21	0.36	0.28	0.15
Сума пентени	0.40	0.20	0.01	0.14	0.02	0.70
2. Съдържание на меркаптани, ppm	113	130	146	152	220	800
3. Съдържание на H ₂ S, ppm	-	20	-	5	-	-

Таблица 9. Характеристика на използваните бутан-бутенови фракции от инсталация „МТБЕ”

Показатели	Рафинат II (“МТБЕ”)						
	Суровини						
1. Въглеводороден състав, %	S37	S180	S188	S200	S280	S385	S500
Пропан	0.30	1.20	0.90	0.90	1.30	0.20	0.30
Циклопропан	-	-	-	-	-	0.01	сл
Пропилен	0.06	0.40	0.30	0.30	0.40	0.40	0.10
Пропадиен	-	-	-	-	-	0.03	-
Изобутан	33.00	35.60	36.10	30.10	39.60	28.59	32.30
Н-Бутан	12.30	9.60	9.30	8.40	8.80	13.10	8.60
Метилциклопропан	-	-	-	-	-	0.03	0.01
Транс 2-бутен	18.90	18.90	19.00	18.20	17.20	17.00	18.50
Цис 2 -бутен	12.50	12.70	12.70	12.90	11.70	10.60	13.40
1-бутен	21.00	19.70	19.80	19.10	18.50	27.10	20.40
Изобутен	1.60	1.40	1.20	6.30	1.30	2.50	5.40
Метилциклопентан	-	0.010	0.03	0.02	-	0.03	0.03
Метилацетилен	-	0.02	Сл.	-	-	0.02	-
Изопентан	-	0.02	0.05	2.70	0.30	-	0.20
1,3-бутадиен	0.31	0.32	0.25	0.23	0.23	0.36	0.24
Сума пентени	-	0.13	0.10	0.80	0.70	0.03	0.20
2. Съдържание на меркаптани, ppm	37	180	188	200	280	385	500
3. Съдържание на H ₂ S, ppm	-	-	-	-	-	-	-

В табл. 10 са представени получените конверсии при проведените каталитични изпитания за сравняване активността на образците със суровини, съдържащи различно количество сяра при налягане 1.8 МРа, температури 65 °С и 85 °С и стехиометрично количество водород. На база наблюденията на активността на хидрообезсерващия катализатор, зареден в инсталацията за хидробезсерване на суровината за инсталация ККФ, в периода между началото и края на неговия междурегенерационен цикъл на експлоатация, условно разделихме суровините според нивата им на меркаптанова сяра на такива с типични (до 50 ppm), високи (50-150 ppm),

умерено високи (150-250 ppm) и свръхвисоки (над 250 ppm). По този начин редуцирахме изследваните суровини от групите – общо до 9 бр.

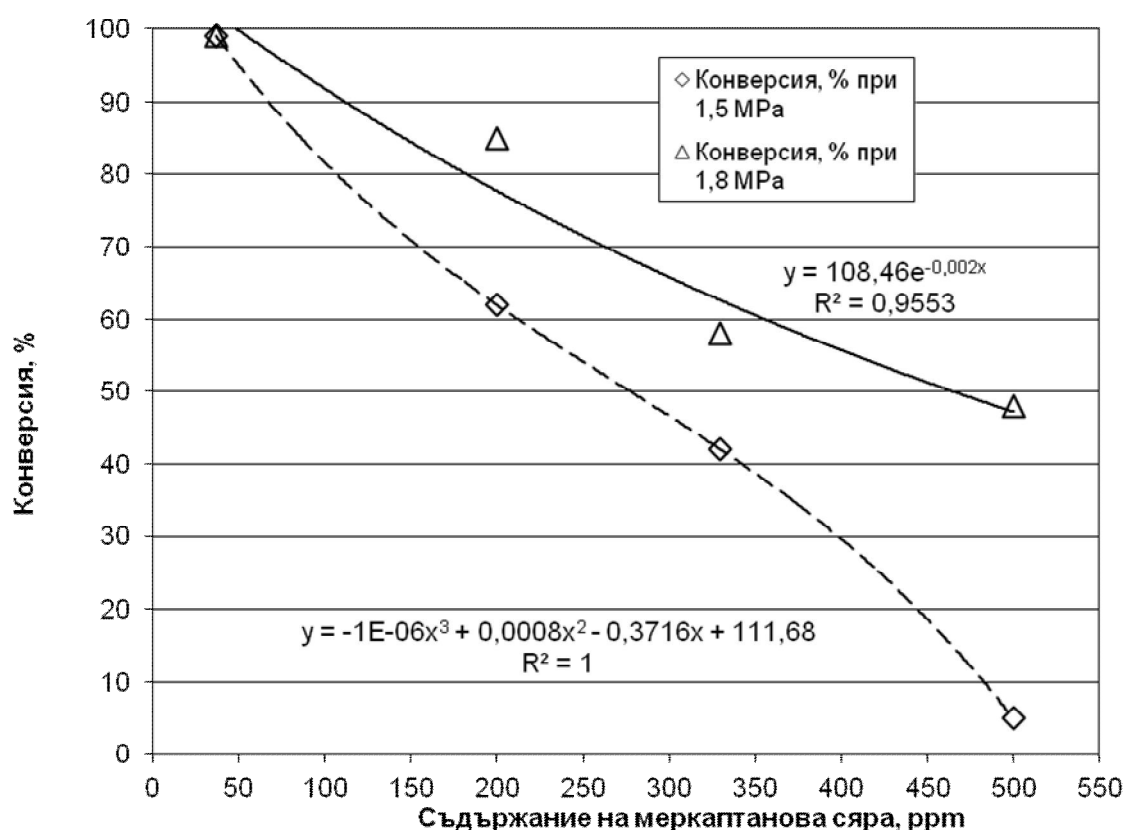
Таблица 10. Конверсия на бутадиен в С₄ фракция от инсталации „ККФ” и „МТБЕ” (Рафинат II), с различно съдържание на сяра, върху изпитваните катализатори при налягане 1.8 МРа и при две различни температури

Суровини	КАТАЛИЗАТОРНИ ОБРАЗЦИ											
	F		E		A		H		D		C	
	ТЕМПЕРАТУРА. °C											
	65	85	65	85	65	85	65	85	65	85	65	85
	Конверсия на бутадиен, %											
С ₄ -фракция, проба S 113	55	86	93	96								
С ₄ -фракция, проба S 130		76	59	90	56	63	63	80				97
С ₄ -фракция, проба S 146	62	76	78	67*	38	57	64	79				
С ₄ -фракция, проба S 152	72	86		89	47	61	58	78				
С ₄ -фракция, проба S 220	72	89	75	89			57	72				
Рафинат II, проба S 37			100						100			
Рафинат II, проба S 200	54	89	70*	85*						83	74	95
Рафинат II, проба S 385			43	78 65*					17	39	43	60
Рафинат II, проба S 500		50		58		50						

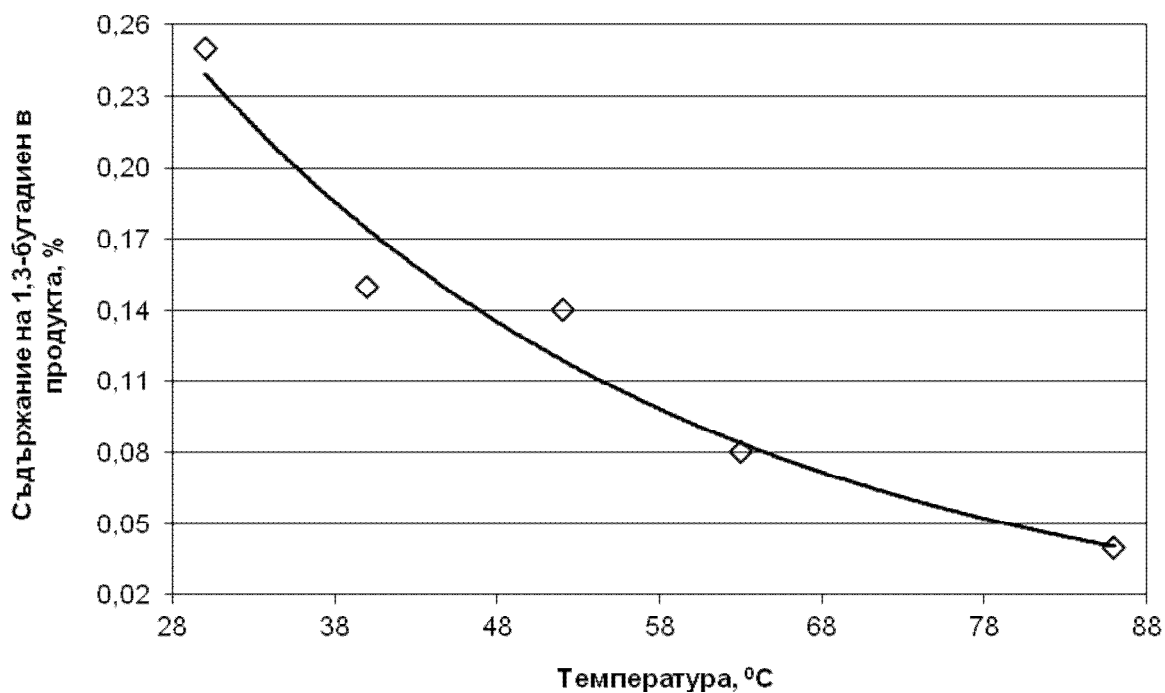
* Образецът е работил повече от 100 часа, докато останалите образци бяха тествани до 20 часа.

Най-пълно беше характеризиран катализаторния образец „Е”, тъй като той показва повишена устойчивост при работа със суровини, съдържащи няколкостотин ppm сяра. Предвид на това, при него беше изследвано влиянието на съдържанието на сяра в суровината върху конверсията на бутадиена при типичните условия на работа на промишлената инсталация за селективно хидриране на бутадиен в ЛНХБ - температура 82 °C и две налягания 1.5 и 1.8 МРа (фиг. 4). С този катализатор беше установено и влиянието на температурата върху конверсията на бутадиен, при

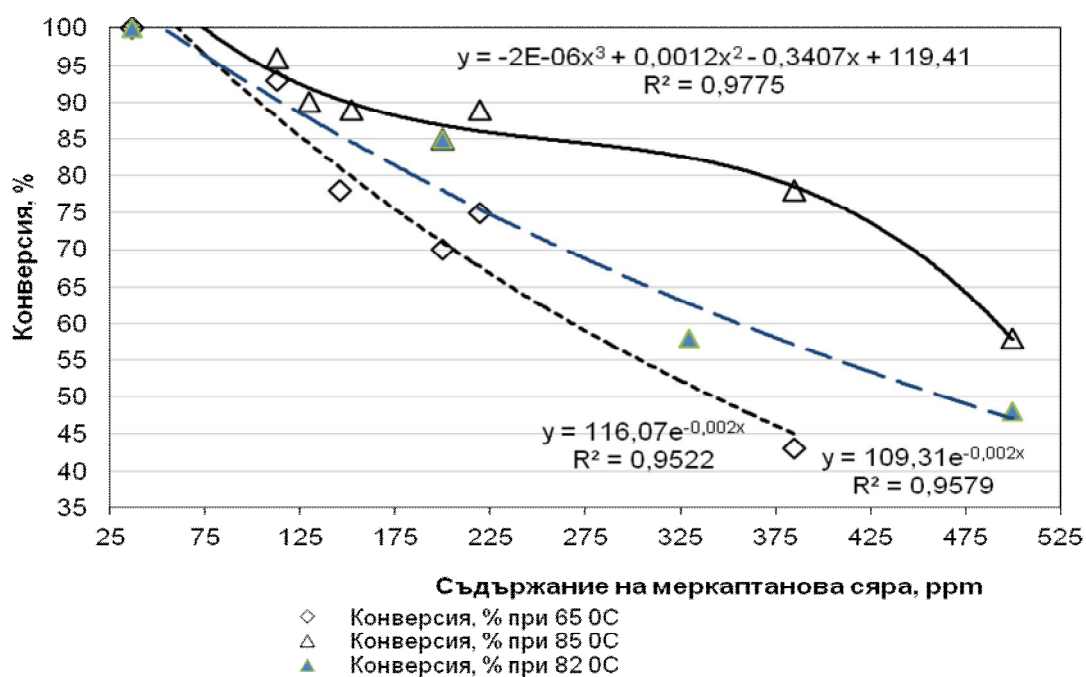
съдържание на сяра в суровината 200 ppm (умерено високо) и налягане 1.8 МПа. Получената зависимост е представена на фиг.5. На фиг.6 е представена обобщена зависимост на влиянието на съдържанието на меркаптанова сяра върху конверсията на бутадиен при три различни температури и едно и също налягане. На фиг.4 и фиг.6 са представени и описателни емпирични модели, които могат да се използват само за интерполиране в границите на конкретните експериментални данни и позволяват по-лесно да се тълкуват зависимостите. Те указват и определен математически вид на всяка от изследваните зависимости, който при наличие на достатъчно експериментални резултати могат да позволят за извеждане на предсказващи модели.



Фиг.4. Зависимост на конверсията на 1,3 бутадиен в Рафинат II от съдържанието на сяра при температура 82 °C върху образец „Е”.



Фиг.5. Влияние на температурата върху конверсията на 1,3 бутадиен в Рафинат II (меркаптанова сяра – 200 ppm) при 1.8 МРа върху образец „Е”



Фиг.6. Зависимост на конверсията на 1,3 бутадиен в Рафинат II и C₄ фракции от инсталация „Каталитичен крекинг” от съдържанието на меркаптанова сяра при температури от 65 °C, 82 °C и 85 °C при 1.8 МРа върху образец „Е”

От фиг.5 се вижда, че съдържанието на бутадиен в хидрирания продукт още при температура около 60 °С достига нива под 0.1%, които бяха изисквани за постигане от промишлената инсталация за селективно хидриране на бутадиен в ЛНХБ. Въпреки стабилната тенденция към намаление на нивата на бутадиен с покачване на температурата, при максималната за изследванията температура от 85 °С, съдържанието на бутадиен в хидрирания продукт остана на нива от около 0.04%. Това най-вероятно се дължи на силно инхибиращия ефект на високите нива на меркаптанова сяра от 200 ppm върху активността на катализатора. Независимо от това, при сравняване на работата в пилотната инсталация на образец „Е” и текущо работещия в промишлената инсталация образец „F” беше установено, че и при двете температури (65 °С и 82 °С) при хидриране на всички суровини върху първия се постигат по-високи конверсии. От фиг.6 се вижда, че конверсия на бутадиен над 90% върху образец „Е” при налягане от 1.8 МРа в интервала от работни температури на хидриране от 65 °С до 85 °С може да се постигне само, ако съдържанието на меркаптанова сяра в C₄ фракциите е по-ниско от 125 ppm. Представените в табл. 10 по-ниски конверсии при температура 85 °С, в сравнение с тези при 65 °С, за суровини C₄ фракция от инсталация „Каталитичен крекинг” (меркаптанова сяра 146 ppm) и „Рафинат II” (меркаптанова сяра 200 ppm) се обясняват с това, че образец „Е” е работил повече от 100 часа, докато всички други резултати са получени върху свежи образци (продължителност на изпитанията от 5 до 20 часа).

Изпитанията на другите образци – „Н” и „А” показват, че образец „Н” има по-висока активност при хидриране на C₄ фракция от инсталация „Каталитичен крекинг” с три различни концентрации на меркаптанова сяра в нея. Образец „Н” обаче, сравнен с образец „Е” и образец „F” е с по-ниска активност. При хидриране на Рафинат II, съдържащ 500 ppm меркаптанова

сяра, с образец „Е” беше постигната конверсия 58 % срещу 50 % върху образци „F” и „A”.

Образец „С” показва най-висока активност при хидриране на C₄ фракция от инсталация „Каталитичен крекинг” (меркаптанова сяра 130 ppm) и Рафинат II (меркаптанова сяра 200 ppm) в сравнение с всички други образци.

С цел установяване на граничната концентрация на меркаптанова сяра, при която напълно се отравят активните центрове на катализаторните образци, бяха проведени изследвания и с C₄ фракции от инсталация „Каталитичен крекинг”, съдържащи най-високо съдържание на меркаптанова сяра. При нива от 800 ppm меркаптанова сяра беше наблюдавана тотална дезактивация. При подаване, обаче върху същите образци на суровина с по-ниско съдържание на сяра, активността им се възстанови.

Обобщаването на всички получени резултати показва, че най-активни са образци „Е” и „С”. Ето защо, тяхната активност допълнително беше сравнена при работа със суровина с високо съдържание на сяра (меркаптанова сяра 385 ppm). Резултатите показаха, че при по-високата температура (85 °C) образец „Е” е значително по-активен, като дори и отработен в продължение на около 150 часа, активността му е пак по-висока.

Влияние на съдържанието на сяра в суровината върху изомеризиращата активност в процеса на селективно хидриране

Известно е, че хидроизомеризацията на 1-бутен до 2-бутен при селективното хидриране на бутадиена повишава октановото число на

получения от C_4 фракцията алкилат. Затова, за допълнителна преценка на качествата на двата най-активни в процеса на хидриране на високосерниста суровина образци „Е” и „С” бяха проведени допълнителни изпитания. Целта беше да бъде сравнена тяхната селективност по отношение хидрирането на алкени и изомеризиращата им активност в реакцията на превръщане на 1-бутен до 2-бутен. Изразените по-горе констатации за качествата на двата образца бяха потвърдени. Двата катализатора показаха близка селективност по отношение реакцията на хидриране до алкени – 97 - 98 % при суровина с 130 ppm сяра и 100 % при суровина с 385 ppm сяра. Изомеризиращата активност намалява с повишение на съдържанието на сяра, като това е по-силно изразено при образец „С”. При увеличаване на сярата от 130 ppm на 385 ppm тази активност намалява от 58 % до 7 % при образец „С” и съответно от 23 % до 21 % за образец „Е”. При умерено съдържание на сяра (до 200 ppm) в изходната C_4 фракция, образец „С” е по-активен, както по отношение хидрирането на бутadiен, така и по-отношение на превръщането на 1-бутен до 2-бутен. При съдържание на сяра над 200 ppm обаче, особено при по-високи работни температури, образец „Е” е по-ефективен. В резултат на изследването бяха доказани каталитичните преимущества на образец „Е”, което даде основание на ЛНХБ да замени съществуващият катализатор с катализатор „Е”. Експлоатацията на катализатор „Е” в инсталацията за селективно хидриране на 1,3 бутadiен в суровината за сярно-кисело алкилиране, даде възможност да се намалят флуктуациите в добива и ОЧ на произвеждания алкилат от инсталацията за сярно-кисело алкилиране на ЛНХБ.

II.2. Изследване на възможностите за алтернативно преработване на C₄ фракция от пиролиз в инсталация ККФ

Конюктурният пазарен диктат в търсенето и предлагането 1,3 бутадиен, налага на нефтопреработвателите, които са ограничени от липса на инсталирани нови технологии за преработка на 1,3 бутадиен в ценни продукти, да търсят нови подходи, целящи увеличаване на тяхната гъвкавост при преработката на този продукт.

В настоящото изследване е направен анализ на съвместното преработване в лифт-реактора на промишлената инсталация за каталитичен крекинг тип флуид (ККФ) на хидротретиран вакуум газьол на ЛНХБ и C₄ фракция от инсталация „Етилен” на ЛНХБ. Цел на изследването беше да се установи влиянието на съдържащите се в C₄ фракцията 1,3 бутадиен и алкени върху възможността за производство на екологично съвместими с изискванията на спецификациите стокови бензини, както по отношение на добива, октановото число и въглеводородния състав на получения крекинг-бензин, така и на добива и въглеводородния състав на ББФ – суровина за производство на МТБЕ и алкилат.

Фракцията C₄ беше подавана в средната част на лифт-реактора на ККФ в количество 2.7 % от суровината – хидротретиран тежък вакуум газьол. Физикохимичните свойства на използвания хидротретирания вакуум газьол, който е типична суровина за инсталация „ККФ” са представени в табл. 11.

Таблица 11. Физикохимични свойства и състав на хидротретирувания вакуум газьол

Показатели	Стойност
Плътност при 15 °C, kg/m ³	899.7
Сяра, %	0.2
Общ азот, %	0.09
Никел, мас. ppm	0.1
Ванадий, мас. ppm	0.2
Аренови въглеводороди, мас. %	38.4
Фракционен състав по ASTM D-1160, °C	
НК	255
5 %	368
10 %	385
50 %	437
90 %	501
95 %	517
Характеризиращ фактор, Kw	12.02

Съставът на изходната C₄ фракция от пиролиз, определен по ГХ-метод е даден в табл. 12.

Таблица 12. Състав на C₄ фракцията от етиленовата инсталация

Състав	мас. %
Изобутан	1.5
n-бутан	1.3
Изобутен	17.8
2 – бутен	11.3
1-бутен	10.7
1,3 бутадиен	55.7
Ацетиленови въглеводороди	1.7

Табл. 13 представя физичните и химичните свойства на използвания в крекинг инсталацията равновесен катализатор.

Таблица 13. Свойства на равновесния крекингов катализатор, използван в ККФ

Показатели	Стойност
<u>Химични свойства, мас. %</u>	
Al ₂ O ₃	41.5
Na	0.18
Re ₂ O ₃	1.46
V, мас. ppm	525
Ni, мас. ppm	388
Въглерод върху отработения катализатор (CSC), мас. %	0.57
Въглерод върху регенериания катализатор (CRC), мас. %	0.09
Микроактивност, мас. %	72
<u>Физични свойства</u>	
Среден размер на частиците, μm	88
Насипна плътност, g/cm ³	0.90
Специфична повърхност, m ² /g	138
Размер на елементарната клетка на зеолита, nm	2.427

Табл. 14. обобщава оперативните условия с количествата на входните и изходните потоци на реактор-регенераторната секция преди и след преработката на фракцията.

Таблица 14. Основни параметри на работата на ККФ по време на базовия период и при промишления експеримент

Технологични параметри	Преди преработката на C ₄ фракцията	След преработката на C ₄ фракцията	Разлика в материалните потоци, преди и след преработката на C ₄ фракцията
Натоварване, t/h	172	172	
Отношение на комбинираната суровина (шлам+свежа суровина/свежа суровина), мас./мас.	1.01	1.01	
C ₄ фракция от пиролиз, t/h	0	4.67	4.67
Температура на изход от лифт-реактора, °C	506	506	

Технологични параметри	Преди преработката на C ₄ фракцията	След преработката на C ₄ фракцията	Разлика в материалните потоци, преди и след преработката на C ₄ фракцията
Температура на комбинираната суровина, °C	344	344	
Температура на плътната фаза в регенератора, °C	670	678	
Температура на разредената фаза в регенера-тора, °C	676	682	
Въздух, Nm ³ /h	68000	71000	
Температура на въздуха, °C	170	163	
Масово отношение катализатор/суровина	5.1	5.1	
Делта кокс	0.63	0.67	
Продукти, t/h (%)			
- Сух газ	5.6 (3.3)	5.6 (3.2)	0
- ППФ	7.8 (4.5)	7.8 (4.4)	0
- ББФ	15.0 (8.7)	17.4 (9.9)	2.4
- Бензин	87.0 (50.6)	87.0 (49.2)	0
- ЛКГ	18.0 (10.5)	18.0 (10.2)	0
- ТКГ+шлам	32.9 (19.1)	34.7 (19.6)	1.8
- ТКГ	14.9 (8.7)	16.6 (9.4)	1.7
- шлам	18.0 (10.4)	18.1 (10.2)	0.1
- Кокс	5.7 (3.3)	6.17 (3.5)	0.47

От данните в горната таблица се вижда, че преработката на C₄ фракцията в реактора на „ККФ” инсталацията води до нарастване на количествата на ББФ, ТКГ+шлам и кокс. В табл. 15 е показано разпределението на C₄ въглеводородите в бутан-бутеновата фракция (ББФ) през базовия период и при промишления експеримент.

Таблица 15. Материални потоци на C₄ въглеводородите в ББФ преди и след преработката на C₄ фракцията в реактора на ККФ инсталацията, определени на база материалния баланс на инсталация „ККФ” и п-во „Етилен” и усреднен ГХ-състав на анализирани ежедневни проби от ББФ и C₄ фракция

C₄ въглеводороди	ББФ преди преработката на C₄ фракцията, t/h	ББФ след преработката на C₄ фракцията, t/h	Разлика в материалните потоци преди и след преработката на C₄ фракцията, t/h	C₄ фракция от п-во „Етилен”, t/h
изобутан	5.9	6.1	0.2	0.07
п-бутан	0.9	1.2	0.3	0.06
изобутен	2.6	3.3	0.7	0.83
2 – бутен	3.2	3.84	0.64	0.53
1-бутен	2.1	2.6	0.5	0.5
1,3 бутадиен	0.03	0.09	0.06	2.6
Ацетиленови въглеводороди				0.08

Представените в табл. 15 резултати показват, че изходните C₄ въглеводороди във фракцията от производство „Етилен” са се конвертирали, както следва: 51.4% до ББФ, 38.5% до ТКГ+шлам и 10 % до кокс. Преработката на пиролизната фракция в лифт-реактора води до чувствително нарастване на съдържанието на бутаните, бутените и 1,3 бутадиена в получаваната ББФ. Разликата в материалните потоци преди и след преработката на C₄ фракцията показва, че нарастването на количествата на бутаните и 2-бутените в ББФ е по-високо от тяхното количество в C₄ фракцията. Това предполага, че част от бутадиена и ацетиленовите въглеводороди са се конвертирали до н-бутан и 2-бутен (13 %) чрез реакции на водороден трансфер, промотирани от крекинговия катализатор. Количествата на изобутена в C₄ фракцията от етиленовата инсталация са равни на сумата от нарастналите изобутан и изобутен след преработката на пиролизната фракция. Част от изобутена (22 %) се е конвертирал до изобутан чрез реакции на водороден трансфер, промотирани от крекинговия катализатор. Тези данни също така показват,

че 2.3 % от 1,3 бутадиена не са се конвертирали и увеличават неговото съдържание в ББФ. Вижда се също, че бутаните и бутените от C₄ фракцията от етиленовата инсталация не претърпяват чувствителни трансформации в условията на каталитичен крекинг. Физичните и химичните свойства на тежкия каталитичен газьол (ТКГ), преди и след преработката на C₄ фракцията в реактора за каталитичен крекинг са представени в табл. 16.

Таблица 16. Физико-химични свойства на ТКГ от ККФ преди и след преработка на C₄ фракция от пиролиз

Показатели	ТКГ преди преработката на C ₄ фракцията	ТКГ след преработката на C ₄ фракцията
Плътност при 15 °C, kg/m ³	959	952
Сяра, %	0.26	0.22
Фракционен състав, ASTM D86, °C		
НК	265	242
10%	289	276
50%	310	308
95%	347	347
КК	353	353
Добив, %	98	98
Характеризиращ фактор, Kw	10.55	10.61
Въглеродороден състав ¹⁾ , %		
Наситени въглеродороди	22	26
Обща арени	78	75.5
Полиарени арени	45	43

¹⁾ Определен по метод на Павлова

Данните от табл. 16 показват, че преработката на C₄ фракцията от етиленовата инсталация има за резултат понижение на съдържанието на арени в ТКГ от 78 до 75.5 % и съответно намаляване на относителната му плътност от 0.959 до 0.952. Ако се приеме, че формирането на арените в ТКГ е линейна комбинация от тази, произхождаща от крекинг на хидрообработен вакуум газьол, и тази, образувана от 1,3 бутадиена чрез реакции на Диелс-Алдер, е възможно да се изчисли каква част от дивинила се е конвертирала до арени от ТКГ. Тази калкулация показва, че като се

вземе предвид изходното количество 1,3 бутадиен от C₄ фракцията от етиленовата инсталация (Табл.15 – 2.6 t/h), около 1/3 от него конвертира до въглеродороди, кипящи в границите на ТКГ, превръщайки се в арени. Калкулацията е направена на база повишено количество на ТКГ (9.4% по отношение на случая без преработка на C₄ фракция от пиролиз в ККФ инсталацията – 8.7%) и съдържанието на арени в ТКГ преди и след преработката на C₄ фракцията. В съответствие с реакциите на Диелс-Алдер, 1,3 бутадиена реагира с цикличните алкени и формира арени. Цикличните алкени могат да произхождат от бензиновата или дизелова фракция, получени от ККФ. Табл. 17 представя резултатите от анализа на състава и свойствата на крекинг бензините преди и след преработката на C₄ фракцията в инсталацията за ККФ

Таблица 17. Физико-химични свойства на крекинг-бензин преди и след преработката на C₄ фракция в инсталацията за ККФ

Показатели	Крекинг бензин преди преработката на C ₄ фракцията	Крекинг бензин след преработката на C ₄ фракцията
Плътност при 15 °C, kg/m ³	735	741
Фракционен състав по ASTM D86, °C		
НК	41	41
10%	58	58
50%	103	104
90%	181	182
КК	215	212
ПИАНО анализ		
n-алкани	3.9	3.8
i- алкани	28.4	28.1
циклоалкани	12.7	12.6
алкени	29.6	29.6
арени	25.4	25.9
ИОЧ	92.2	92.0
Бромно число, gBr ₂ /100 g	71	71

Табл. 17 показва, че свойствата на бензина остават непроменени, което подсказва, че цикличните алкени, реагиращи с 1,3 бутадиена, за да формират арени, произхождат от крекинг продуктите, кипящи в интервала на тежката дизелова фракция от каталитичен крекинг. Оставащото, от около $\frac{1}{2}$ количество от 1,3 бутадиен (0.9 t/h), формирано от прираста в добива на ТКГ+шлам след преработката на C₄ фракцията в инсталацията за ККФ (1.8 t/h – Табл.14) минус, изчерпаното количество от 1,3 бутадиен, участващо в реакциите на Диелс-Алдер (0.9 t/h) и цялото изходно количество от ацетиленовите въглеводороди (0.08 t/h) се конвертират до въглеводороди от ТКГ+шлам чрез реакции на олигомеризация.

Нарастването на кокса предполага, че 1,3 бутадиена и ацетиленовите въглеводороди са участвали в реакции на полимеризация и поликондензация. Данни от горната таблица и табл. 14 показват, че 17.5 % от 1,3 бутадиена и ацетиленовите въглеводороди са се конвертирали до високомолекулни въглеводороди, които се отлагат върху крекинговия катализатор като кокс.

От табл.17 се вижда, че преработката на C₄ фракцията в реактора на ККФ инсталацията не влошава качеството на крекинг-бензина като компонент за производство на екологично съвместими с изискванията на спецификациите стокови бензини по отношение на съдържание на алкени и октаново число. От друга страна, на база данните от табл. 14 за прираста в материалните потоци на ББФ, се вижда, че преработката на C₄ фракцията благоприятства икономиките на инсталациите на ЛНХБ за сярно-кисело алкилиране и МТБЕ, тъй като се предполага, че от 0.6 t/h повече изобутан и 2-бутен ще бъде възможно да се синтезира по-високо октанов алкилат, докато прираста на изобутен (0.83 t/h) ще увеличи добива на МТБЕ. Въпреки всичките изброени до тук предимства, ЛНХБ не внедри на

постоянна база преработката на C₄ фракцията в реактора на ККФ инсталацията, тъй като скоро след експеримента цената на 1,3 бутадиена се повиши, което правеше неговата продажба по-изгодна.

III. АНАЛИЗ И ОЦЕНКА НА ВЪЗМОЖНОСТИТЕ НА ИНСТАЛАЦИИТЕ ЗА КАТАЛИТИЧЕН РЕФОРМИНГ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА НИСКОСЕРНИСТИ БЕНЗИНИ

За да се направи оценка на възможностите на хибридната платформингова инсталация пред полурегенеративните инсталации за каталитичен реформинг при производство на екологично съвместими бензини по отношение на показателите - съдържание на бензен, арени и октаново число, бяха проведени изследвания в хибридната платформингова инсталация на ЛНХБ. Тази инсталация преработва основно прякодестилатен ниско октанов бензин (фр.105 – 180 °C), получен от нефт тип „Урал” и в определени периоди - НОБ от лек сибирски нефт.

Изходният бензин се обезсерва в хидроочистваща секция и хидрообработената суровина се въвежда в секцията за платформинг. Мониторинг на качеството на суровината за платформинга, изразено чрез груповия въглеводороден състав, ASTM D-86 дестилация и съдържание на сяра беше извършен в периода на първия 24 месечен цикъл (04.2004 – 04.2006 г.) на каталитичната система, заредена в реакторите на платформинговата хибридна инсталация.

През изследвания период, беше установено, че груповия въглеводороден състав и фракционният състав по ASTM D-86 на суровината са варирали в много тесни граници и може да се приеме, че са били практически едни и същи. Съдържанието на сяра в суровината за каталитичен реформинг, обаче след шестнадесетия месец от началото на

цикъла надхвърля типична гранична стойност от 0.5 ppm сяра, възприета в нефтопреработвателната практика. Беше установено, че причина за това е проникване в тръбното пространство на комбинираните топлообменници суровина/продукт в хидроочистваща секция на суровината за реформинг. Анализът за хода на изменение на средномесечните изследователски и моторни октанови числа на получения реформат (RON и MON), измерени по стандартни методи ASTM D 2699 и ASTM D 2700, и добива на реформат показва, че през първите 5 месеца от цикъла, октановото число е било около 98 пункта, а добивът на реформат около 87 %. През шестият месец октановото число на реформата е 99.9 пункта, а добивът на реформат - 84.5 %. През седмият месец октановото число достига 100 пункта, а добивът на реформат е 85.1 %. От тук може да се направи изводът, че повишаването на октановото число с 1 пункт е съпроводено с около 1 % понижаване на добива на реформат. На база данните за първите седем месеца на цикъла установихме, че при еднакво октаново число на реформата и различно натоварване на инсталацията (различна обемна скорост), добивът на реформат е по-висок, когато натоварването е по-високо. Това предполага, че увеличаването на времето на контакт благоприятства в по-висока степен реакциите на хидрокрекинг, отколкото тези на дехидроциклизация.

От шестия месец до края на цикъла (24 месеца) октановото число на реформата остава на ниво около 99.3 пункта. Добивът на реформат от 6 до 16 месец е около 85 %. След 16 месец установихме стъпаловидно понижаване на добива на реформат от 85 % до около 83 % и задържане на това ниво до края на цикъла. Освен понижаване на добива на реформат, през този период беше наблюдавано също така и понижаване на ендотермията в реакторите с неподвижен слой катализатор, което съвпада с повишеното ниво на сяра в суровината за платформинга. Очевидно, че

високото ниво на сяра, наблюдавано след 16 месец от началото на цикъла, е причинило ускорена дезактивация на катализатора в реакторите с неподвижен слой катализатор (R-2; R-3; R-4). Тази дезактивация беше компенсирана оперативно с по-висока температура на вход на реактора с непрекъсната регенерация на катализатора (R-5). Заедно с това беше намалена и температурата на вход на първия и втория реактор с неподвижен слой на катализатора. Всички тези решения бяха съобразени с наличната процедура за обслужване катализаторите от RG-серията на фирма „Procatalyse”, заредени в първия и втория реактор със стационарен слой на катализатора за действия при отравянето им със сяра. В резултат на това високото октаново число на реформата се запази, но по-високата твърдост на режима в реактора с непрекъсната регенерация на катализатора доведе до намаляване на добива на реформат.

В табл. 18 и табл. 19 са представени въглеводородни състави по групи на суровината за каталитичен реформинг и на получения реформат.

Тези данни показват, че при конкретната суровина реализиране на октаново число на реформата над 99 пункта изисква конверсия на C_{7+} алканите в арени на ниво от около 80 %. Октаново число от 97 пункта изисква конверсия от 70 %, а 95 пункта – 66 %.

До 16-ия месец селективността на конверсията на C_{7+} алканите в арени е на ниво около 24 %, докато след него, в резултат на дезактивацията на катализатора от по-високото съдържание на сяра в суровината, тя пада до 17.4 %.

Таблица 18. Въглеродородни състави на двойки проби от суровина за платформинг и реформат, взети по време на цикъла при различни работни условия

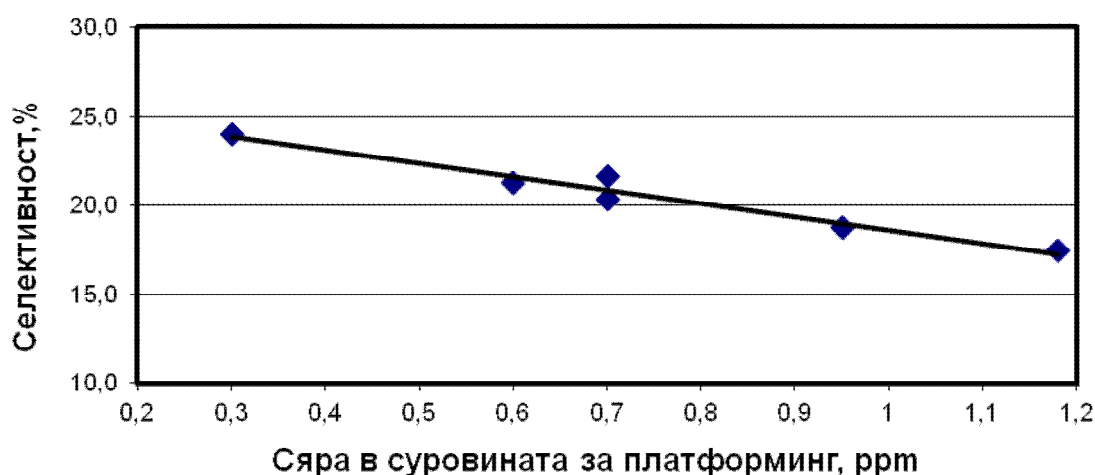
Показател	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат
Месеци от цикъла	1	1	5	5	5	5	14	14
Обемна скорост, h ⁻¹	0.95		0.64		0.65		0.91	
Сяра в суровината, ppm	0.37		0.56		0.29		0.22	
WAIT, °C	496		473		477		499	
P-2,3,4 WAIT, °C	483		463		463		480	
ИОЧ		100		95.3		97.4		99.5
МОЧ		89.2		85		87		88.1
Състав, %								
н-алкани	21.48	7.79	25	9.37	24.3	9.27	23.95	8.821
изо-алкани	31.02	17.6	31.9	24.14	33.1	22.42	31.511	16.963
циклоалкани	30	1.22	25.2	1.49	24.9	1.34	28.038	0.823
арени	12.8	72.39	15.6	63.44	15.5	65.51	12.994	71.902
ПИАНО, %	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
алкени	1.14	0.15	0.1		0		0.656	0.644
Неидентифицирани, %	3.56	0.85	2.2	1.56	2.2	1.46	2.85	0.847
N+2A	55.6		56.4		55.9		54.026	
Суровина/реформат C ₇ + алкани, %	50.96	13.33	56.9	21.25	57.4	19.28	54.463	12.448
алкани C ₇ +конверсия, %		77.8		66.5		70.6		80.6
Добив на реформат, %		85		89.6		87.6		85
Селективност, %		24.1		24.1		24.1		24.9

Таблица 19. Въглеродородни състави на двойки проби от суровина за платформинг и реформат, взети по време на цикъла при различни работни условия

Показател	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат
Месеци от цикъла	16	16	16	16	20	20	20	20	20	20
Обемна скорост, h ⁻¹	0.92		0.93		0.96		0.96		0.8	
Сяра в суровината, ppm	0.48				1.18		0.95		0.7	
WAIT, °C	501		502		504		504		499	
P-2,3,4 WAIT, °C	483		483		483		483		483	
ИОЧ		99.3		99				99.6		99.8
МОЧ		89.2		88.8				90.6		90
Състав, %										
н-алкани	24.134	9.831	23.902	8.693	22.8	10.058	24.287	10.201	24.478	10.202
изо-алкани	33.033	18.588	33.437	17.836	33.8	22.569	32.054	18.867	31.906	18.681
циклоалкани	29.317	1.055	28.406	1.661	25.5	2.1	27.475	1.907	25.864	1.252
арени	12.071	69.265	12.943	69.148	13.3	62.435	12.783	67.146	12.512	67.862
ПИАНО, %	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.336	100.00	100	100.00	100.00
алкени	0.117	0.422	0.016	0.13	1.2	0.836	1.232	1.118	1.094	0.496
Неидентифицирани, %	1.329	0.839	1.295	2.533	3.4	1.338	2.164	0.761	4.149	1.508
N+2A	53.459		54.292		52.1		53.041		50.888	
Суровина/реформат C ₇ + алкани, %	56.496	13.483	56.066	15.841	56.6	15.925	55.551	11.713	55.425	11.311

Показател	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат	Суровина	Реформат
алкани C ₇ +конверсия, %		80.0		76.5		76.5		82.5		83.1
Добив на реформат, %		84		83.3		83.5		83		83
Селективност		21.0		21.3		17.4		18.8		21.6

На фиг. 7 на база данните от табл. 18 и табл. 19 е представена наблюдаваната при изследването зависимост между съдържанието на сяра в суровината за платформинга и селективността на катализатора към конверсия на C₇+ алканите в арени. От фигурата ясно се вижда, че намаляването на селективността, респективно добива на реформат, при постоянно октаново число е пряко свързано с повишеното съдържание на сяра в суровината за платформинга. Независимо от наличието на пропуск в топлообменното оборудване на секцията за хидрообезсерване на суровината за платформинга и полученото в резултат на това по-високо съдържание на сяра, хибридният платформинг беше в състояние да произвежда реформат с ИОЧ над 99 пункта, а продължителността на първия междурегенерационен цикъл беше 24 месеца.



Фиг.7. Селективност спрямо съдържанието на сяра в суровината за платформинг

Проведеното промишлено изследване показва, че най-вероятно това е било възможно благодарение на факта, че първите два реактора (R-2 и R-3) с неподвижен слой на катализатора, бяха заредени с балансирания Pt-Re катализатор „RG 582”. Известно е, че промотираният с Sn катализатор „RG 582” е изключително толерантен към краткотрайни смущения в качеството на суровината, такива като отклонения в специфицираните нива за сяра и свободна вода. R-4 и R-5 реакторите бяха заредени съответно с небалансираните катализатори „R-56” и „R-134”.

Преди реконструкцията на инсталацията за каталитичен реформинг от полурегенеративен тип в хибриден тип максималното постижимо октаново число беше 95 пункта, докато добивът на реформат в началото на 11 месечният междурегенерационен цикъл беше едва 84 %. При различна твърдост на режима в инсталациите за каталитичен реформинг от полурегенеративен и хибриден тип, за получаване на едно и също ИОЧ от 95,3 пункта, съдържанието на бензен в реформата, получен от тях беше съответно 1.8%об. и 1.2%об. Това от своя страна благоприятства гъвкавостта на бензиновия фонд за производство на екологично съвместими бензини със съдържание на бензен под 1%об. Възможността в реактора R-5 с подвижен слой на катализатора да бъде поддържана непрекъснато висока твърдост на режима позволи значително да бъде редуцирана средно масовата температура на вход в реактора (WAIT) на реактори R-2, R-3 и R-4, и тяхната работа за периода от 24-те месеца на първия цикъл на реконструираната реформингова инсталация не беше ограничавана от максимално допустимата WAIT (511 °C) за тези реактори. В края на 24-месечния цикъл WAIT на реактори R-2, R-3 и R-4 на Хибридната инсталация беше в диапазона 482 – 486 °C. Тази температура беше с около 20 °C по-ниска от типичната WAIT, постигана в края на цикъла с бившата полурегенеративна инсталация. Това предполагаше

възможността за постигане на цикъл по-дълъг от 24 месеца, още повече, че RON беше на необходимото високо ниво. На практика, обаче до такова удължаване не се достигна, тъй като след 16 месец добивът на реформат показва трайна тенденция към понижаване. Достигнатите нива от 83 % влошаваха икономиката на Хибридна инсталация, поради което първият междурегенерационен цикъл беше ограничен до 24 месеца. Представеният по-горе анализ на активността и селективността на каталитичната система в инсталация „Каталитичен реформинг” на базата на разпределението на добивите на продукти от инсталацията и въглеродородния състав на реформата, показва колко е важно да може този анализ да се прави по време на работата ѝ. Той, обаче, използва газ-хроматограф, а това оборудване не е подходящо за ежедневен мониторинг на състава на реформата.

Изхождайки от разпределението на въглеродородите по групи и брой на въглеродните атоми на реформата бяха приготвени седем моделни реформата чрез смесване на нискооктанов прякодестилатен лек бензин - фракция 40 – 100 °C със смесена аренова фракция, състояща се от толуенова, ксиленова фракция и C₉₊ фракция от реформата, получени в промишлена инсталация за производство на ксилени в ЛНХБ, в съотношение, идентично с това, наблюдавано в реформата от инсталация „Каталитичен реформинг”. Съдържанието на арени в използваните за извеждане на корелация 5 проби оригинални реформати варираше в диапазона от 63.30% до 69.46%. Ето защо, с цел увеличаване на експерименталните данни, подходът при подготвянето на моделни смеси беше да разполагаме с моделни реформати, съдържащи арени под и над този диапазон. Модел 7 - смесена аренова фракция се състои изцяло от смес на толуенова, ксиленова фракция и C₉₊ фракция от реформата, получени в промишлена инсталация за производство на ксилени в ЛНХБ (C₇~25 %; C₈~35 %; C₉₊ ~ 40 %). Съдържанието на н-алкани, изоалкани и

циклоалкани в 5-те проби оригинални реформати варираше съответно в диапазоните: 9.34-11.50%; 18.63-22.78%; 1.20-1.90%, докато тези за 7-те моделни смеси бяха съответно: 0.15-18.57%; 7.50-18.76%; 4.69-11.73%. В табл. 20 и табл. 21 са представени резултатите за физико-химичните свойства на пробите и изчисленията на тяхна база по метода на Riazi Daubert съдържания на алканови, циклоалканови и аренови части в реформата.

Таблица 20. Физикохимични характеристики на оригиналните реформати

Показател	Реформат 1	Реформат 2	Реформат 3	Реформат 4	Реформат 5
Плътност при 20 °C, kg/m ³	794	796	790	790	792
Индекс на рефракция при 20 °C	1.4689	1.4696	1.4656	1.4678	1.4720
Дестилация по ASTM D86, °C					
НК	36	36	36	37	39
5%	52	58	50	53	55
10%	67	71	55	68	69
50%	131	131	129	130	131
90%	169	173	169	172	171
95%	187	193	188	192	193
КК	206	210	201	202	203
Изчислени параметри					
C/H	7.969	7.979	7.825	7.959	8.195
H, %	11.144	11.131	11.326	11.156	10.869
S (Плътност при 15 °C, g/cm ³)	0.7965	0.7991	0.7929	0.7928	0.7954
Mw (молекулна маса)	110	110	109	110	110
m	-0,670	-0,591	-1,0271	-0,790	-0,330
A, %об.	33.2	33.5	32.2	32.7	33.7
P, %об.	50.8	50.0	51.4	51.8	51.7
N, %об.	16.1	16.4	16.4	15.5	14.6

Таблица 21. Физикохимични характеристики на моделните смеси, изходните лек прякодестилатен бензин и аренова смесена фракция

Показател	Модел 1	Модел 2	Модел 3	Модел 4	Модел 5	Модел 6	Модел 7 См.фр	Лек пр. бензин
Плътност при 20 °C, kg/m ³	776	786	795	806	816	832	871	683
Индекс на рефракция при 20 °C	1.4599	1.4621	1.4672	1.4714	1.4772	1.4873	1.5045	1.3890
Дестилация по ASTM D86, °C								
НК	41	44	42	48	48	53	121	39
5%	56	62	62	68	69	83	126	53
10%	65	70	71	78	80	97	128	56
50%	114	122	124	130	133	135	143	71
90%	164	167	166	170	170	170	171	91

Показател	Модел 1	Модел 2	Модел 3	Модел 4	Модел 5	Модел 6	Модел 7 См.фр	Лек пр. бензин
95%	180	185	179	186	185	188	180	96
КК	199	199	200	202	207	209	221	97
Изчислени параметри								
С/Н	7.816	7.732	7.920	7.974	8.184	8.626	9.152	
Н, %	11.337	11.446	11.205	11.137	10.882	10.383	9.8455	
S (Плътност при 15 °C, g/cm ³)	0.779	0.789	0.798	0.809	0.819	0.835	0.874	
Mw (молекулна маса)	103	106	106	108	108	107	107	
m	-1,551	-1,365	-0,824	-0,387	0,237	1,316	3,142	
A, %об.	30.1	31.3	33.0	34.7	36.6	39.8	46.2	
P, %об.	55.4	52.2	50.2	47.2	44.9	41.6	31.9	
N, %об.	14.5	16.5	16.8	18.1	18.5	18.6	21.9	

Известно, че метода на Riazi Daubert е приложим за предсказване на обемни части във въглеводородни фракции. Освен това метода е приложим само за фракции, които не съдържат алкени. На практика, обаче мониторинг на работата на платформинговата инсталация се провежда чрез анализ на ГХ състав на реформата, изразен с масови проценти т.е. методът на Riazi Daubert не може да се прилага в този случай за количествена оценка. Ето защо, чрез използване на множествена линейна регресия на данните за съдържание на арени в оригиналните и моделни реформати и изчислените параметри - Н, S и m, показани в табл. 20 и табл. 21 бяха изведени корелации, с които може да се изчислява съдържанието на арени, н-алкани и изоалкани в реформата от експериментални данни за плътността, фракционния състав по ASTM D 86 и рефракцията, чрез изчисленията на тяхна база параметри: съдържание на водород (Н) и молекулна маса (необходима за изчисляване на m). Изведените корелации за предсказване съдържанието на арени, н-алкани и изо-алкани са представени по-долу:

$$\text{Ar, \%} = 86.42557 \text{ H} - 1676.89 \text{ S} + 71.7346 \text{ m} + 487.9845, \quad (1)$$

$$\text{n-Pf, \%} = -53.06600 \text{ H} + 1102.392 \text{ S} - 42.8585 \text{ m} - 304.9520, \quad (2)$$

$$\text{i-Pf, \%} = 50.47032 \text{ H} - 1352.002 \text{ S} + 32.1849 \text{ m} + 560.3252, \quad (3)$$

където

H – Съдържание на водород в оригиналните проби реформат и моделните смеси, изчислено по корелация на Goosens,

S - специфична плътност при 15.6 °C,

$m = M_w(n-1.4750)$ (n - индекс на рефракция при 20 °C, M_w – молекулна маса, изчислена по корелация на Goosens).

Тъй като за използване на уравнение 1 трябва да се проведе дестилация на пробата реформат по ASTM D-86, която изисква повече време, беше направен опит да се изведе корелация, която да изчислява съдържанието на арени в реформата само от данни за плътността и рефракцията. Изведената корелация е посочена в уравнение 4:

$$Ar^*, \% = -287.77 S + 1573.575 n - 2017.36 \quad (4)$$

където

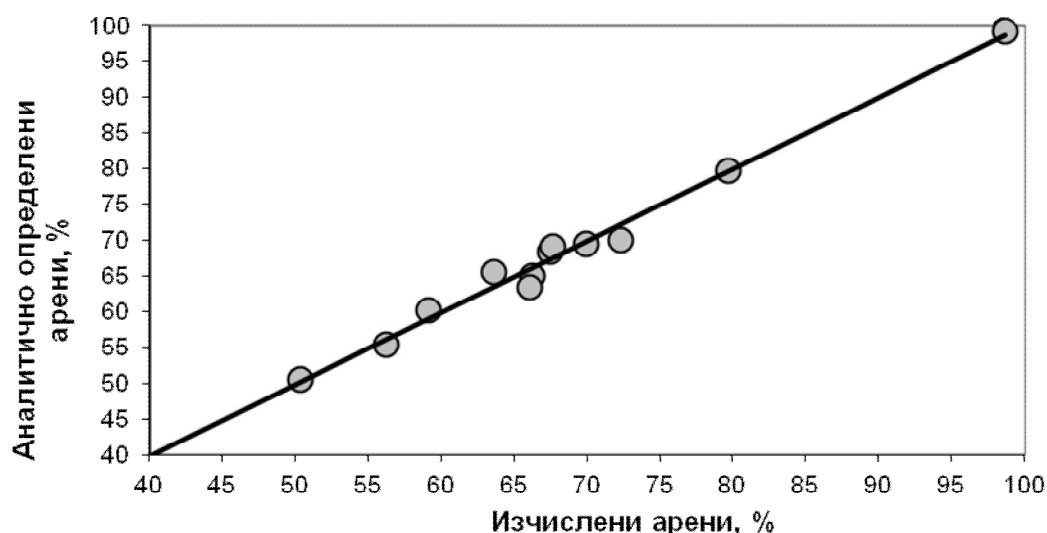
S - специфична плътност при 15.6 °C,

n - индекс на рефракция при 20 °C.

Точността, с която са предсказани съдържанията на арени/н-алкани/изоалкани, получени по уравнения 1, 2, 3 и 4 беше оценена с коефициента на корелация (R^2) и средното абсолютно отклонение.

Анализът на грешката на изведените корелации, показва, че средното абсолютно отклонение за уравнение 1 е най-малко (AAD=1.74%). Това заедно с високата стойност на коефициента на корелация ($R^2 \approx 0.99$) потвърдиха валидността на модела за изчисляване на съдържанието на арени. За съжаление, обаче уравнение 4 предсказва съдържанието на арени с по-малка точност, тъй като квадрата на коефициента на множествената линейна регресия беше по-малък (0.944) от този за уравнение 1 (0.986). Другите изведени корелационни зависимости за предсказване на съдържанието на н-алкани и изо-алкани в реформати, поради по-голямото

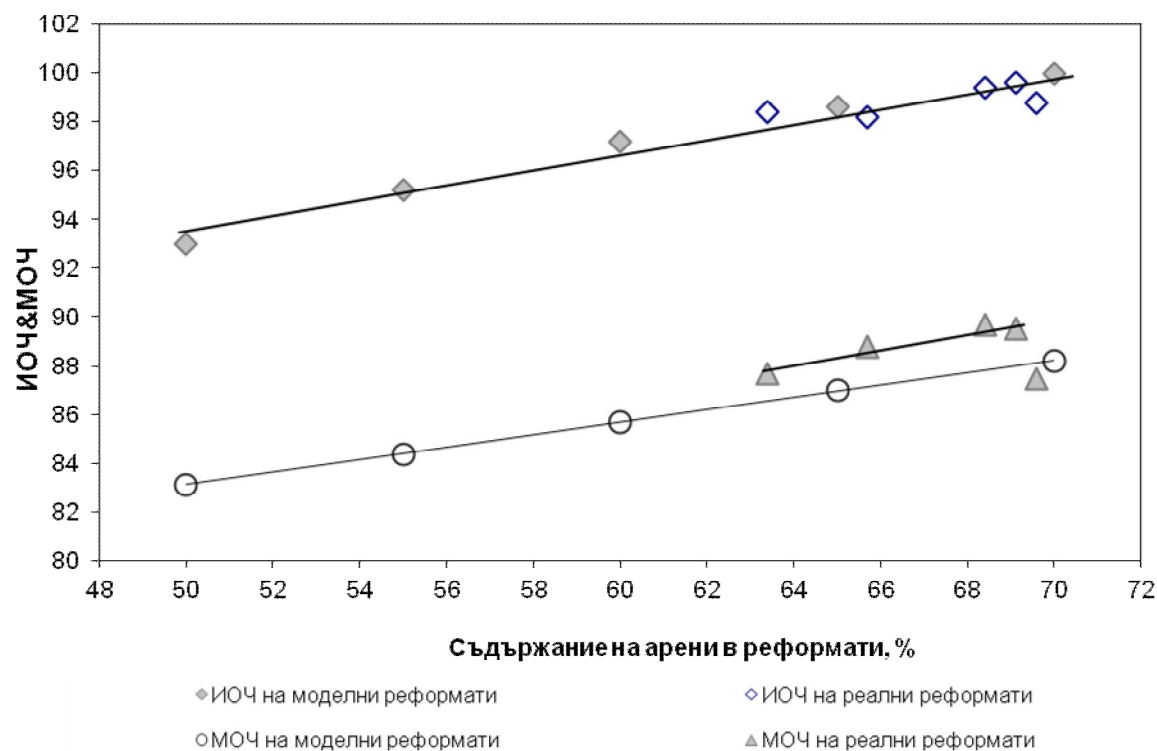
средно абсолютно отклонение и по-ниския размер на коефициента на корелация, предполагат, че не биха намерили практическо приложение. На фиг. 8 е представена графика на съответствието между изчисленото по уравнение 1 и определеното газ-хроматографско съдържание на арени в моделните смеси и реформатите.



Фиг.8 Съответствие между аналитично определени и изчислени арени

Данните показват, че уравнение 1 позволява задоволително предсказване на съдържанието на арени в изследваните проби в диапазона от 50 до 100 %. Освен това, изчисленото средно абсолютно отклонение от 1.74%, за предсказване на съдържанието на арени е по-малко от възпроизводимостта на използвания стандартен метод ASTM D 6623 в ЛНХБ (3.7% за възпроизводимост при определяне на нива на арени от около 60%), чрез който бяха определени въглеводородните състави на оригиналните реформати и моделните смеси. Всичко това даде основание за прилагане на уравнение 1 за ежедневен мониторинг на състава на реформати, получавани чрез преработка на НОБ, дестилиран от нефт тип „Урал” в платформинговата инсталация на ЛНХБ. Наблюдаваното максимално абсолютно отклонение варираше до 2%. На фиг. 9 е посочена

графика на зависимостта на октановото число от съдържанието на арени в моделните и оригинални реформати. От тези данни се вижда ясно, че в първо приближение както ИОЧ, така и МОЧ зависят линейно от съдържанието на арени в реформата в диапазона от 50 до 70 %. Докато ИОЧ на моделните и оригинални реформати лежат на една и съща права, то правата за МОЧ на оригиналните реформати е с 1 пункт по-високо от това на моделните реформати. Тази разлика в МОЧ може да се обясни с по-високото съдържание на изоалкани в оригиналните реформати, за които е известно, че тяхното смесително МОЧ е по-високо от смесително им ИОЧ.



Фиг. 9. Зависимост на RON и MON спрямо съдържанието на арени в реформата.

IV. ХИДРООБРАБОТКА НА БЕНЗИН ОТ ВИСБРЕКИНГ И НЕГОВИ СМЕСИ С БЕНЗИНОВИ ФРАКЦИИ, КАТО СУРОВИНА ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА НИСКОСЕРНИСТИ БЕНЗИНИ

Хидрообработката на различни смеси на бензин от висбрекинг (БВБ), прякодестилатен нискооктанов бензин (НОБ) и бензин, отделян (БХО) от инсталациите за хидроочистване на среднодестилатни фракции при стабилизацията на продукта беше проведена в пилотната инсталация OL 105 система NAKI, върху Co-Mo катализатор KF 752-3Q на фирма „Albermarle” при следните условия: температура на вход в реактора - 290 °C; налягане на вход в реактора- 3.5 МПа; обемна скорост – 1, 1.5 и 2 h⁻¹; отношение ВСГ/суровина - 300 Nm³/m³. В табл. 22 са представени физико-химичните свойства на бензиновите фракции, използвани в настоящото изследване.

Таблица 22. Физико-химични характеристики на суровините за каталитичните изпитания

Показатели	НОБ	БХО	Лек БВБ	БВБ
Плътност при 20 °C, g/cm ³	0.7510	0.7700	0.6865	0.738
Фракц, състав ASTM D-86, °C				
НК	105	49	35	34
10%	116	118	56	73
50%	128	153	73	142
90%	150	190	91	197
КК	168	212	122	205
Добив, % об.	98	97	99	95
Бромно число, gBr ₂ /100 g	0.3	0.85	85.8	
Обща сяра, ppm	540	1690/9*	8333/3500*	
Сяра в сяроводород, ppm	<1	1619/<1*	375/<1*	
Меркаптанова сяра, ppm	140	62/8*	3708/812*	
Сяра от други серни съединения, ppm	400	9/<1*	4250/2688*	
ПИАНО, мас. %.				
n-алкани	25.7	22.0	28.1	
i-алкани	32.5	23.5	20.2	
алкени	0.2	0.3	45.3	
циклоалкани	27.4	34.4	3.2	
арени	14.2	19.8	3.2	

Показатели	НОБ	БХО	Лек БВБ	БВБ
Характеристичен индекс 2A+N (сумата на 2*арени%+циклоалкани%)	55.8	74.0	9.6	
Групов състав ASTM D 1319-98 (FIA), %об.				
алкано-циклоалканови			52.34	38.1
алкени			45.6	47.6
арени			2.06	14.3

(*) след алкална очистка.

Известно е, че в процеса на каталитична хидрообработка на среднодестилатни фракции, продукт на реакциите са основно сяроводород, амоняк и вода. Отделеният бензин при стабилизацията на продукта от този процес съдържа основно разтворени в него сяроводород и тиофенови съединения. При термичен крекинг на нефтени фракции се разкъсва връзката C-S и S-S в органосерните съединения, при което се образува основно сяроводород и меркаптани, част от които остават разтворени в отделения от фракционатора бензин. Поради високото високото съдържание на сяроводород и меркаптани в бензиновите фракции от висбрекинг и от хидроочистващите инсталации на среднодестилатни фракции, те бяха обработени с 15 %-ен разтвор на NaOH. Получените резултати за намаляване на серните съединения в тях са показани също в табл. 22. От данните в таблицата се вижда, също така, че сярата в БХО е основно (96 %) в сяроводород, 3.7 % е в меркаптани и само 0.5 % - в други серни съединения, докато в лекия БВБ 4.5 % от нея е в сяроводород, 44.5 % под формата на меркаптани и 51% - под формата на други серни съединения. Твърде високото съдържание на обща сяра в БХО, може да се обясни с това, че към момента на отбиране на пробата, хидрообезсерващата инсталация на ЛНХБ, работеше в режим на висока степен на хидрообезсерване („твърдост”) с цел производство на компонент за дизелово гориво по стандарта ЕВРО 4 (сяра 50 ppm). Съдържанието сярата в произведените в ЛНХБ среднодестилатни фракции варира между 0.8-1.2%, докато типичното съдържанието на сяра в суровината за

висбрекинг инсталацията на ЛНХБ – гудрон, получен при дестилацията на нефт тип „Урал”, е в диапазона 2.4-2.95%, с което може да се обясни повисокото съдържание на сяра в БВБ.

Показаното по-горе разпределение на серните съединения в бензиновите фракции на ХО и БВБ обяснява защо при обработка с 15 % воден разтвор на NaOH сярата в БХО се понижава до 9 ppm, а в БВБ – само до 3500 ppm. Известно е, че сяроводорода и нисшите меркаптани имат кисел характер, затова при обработка с воден разтвор на NaOH образуват соли и се отделят с водната фаза. За разлика, от тях другите серни съединения не притежават кисел характер и не могат да бъдат отстранени чрез обработка с NaOH.

Изследваният „лек” БВБ е около 25 % от цялата бензинова фракция. Той се получава във фракциониращата колона на инсталацията за висбрекинг на ЛНХБ и е с край на кипене около 120 °C. Преработването му, обаче в инсталацията за паров крекинг на ЛНХБ, поради високото съдържание на алкени в него води до по-високо коксообразуване и пониски добиви на целеви продукти от пиролиз, както и съкращава периода на декоксуване на пещите. Поради същата причина „лекият” БВБ не е подходящ за преработка в инсталациите за хидрообезсерване на средни дестилати, тъй като води до понижаване на парциалното налягане на водорода и поставянето под въпрос (затрудняване) на производството на дизелови компоненти със свръхниско (ULSD) и близо до нула (NZSD) съдържание на сяра. Останалата – „тежка” част от бензина остава в дизеловата фракция от висбрекинг и се очиства в инсталациите за хидроочистване на средни дестилати. По този начин една част от нея се превръща в компонент за производство на дизелово гориво със съдържание на сяра до 50 ppm, а другата в БХО. След влизането на

стандарта ЕВРО 5, обаче тя беше пренасочена за преработка в най-новата инсталация на ЛНХБ за хидроочистка на средно-дестилатни фракции, работеща при най-високо налягане – 6.5 МРа. Известно е, че общото налягане има значително влияние върху степента на обезсерване. Това позволи на ЛНХБ да произвежда компонент за дизелово гориво с 10 ppm съдържание на сяра.

От данните за груповия въглеводороден състав в горната таблица се вижда, че цялата бензинова фракция от висбрекинг и „лекия” БВБ имат приблизително еднакво сумарно съдържание на алкени. В „лекия” БВБ, обаче съдържанието арени е значително по-ниско за сметка на по-високото съдържание на алкано-циклоалканови въглеводороди, докато в „тежкия” БВБ се наблюдава обратна зависимост - по-високо съдържание на арени за сметка на алкано-циклоалканови въглеводороди. Това показва, че алкените са равномерно разпределени в целия интервал на кипене на бензиновата фракция от висбрекинг. Въпреки високите нива на алкени БВБ притежава ниско октаново число (ИОЧ=73, МОЧ=67). Като такъв, заедно с високото съдържание на сяра, той не може директно да бъде използван като компонент на бензиновия фонд за производството на екологично съвместими бензини със свръхниско съдържание на сяра без хидрообработка на съдържащите се в него алкени и серни съединения. Обикновено той се хидрообработва в смес с крекинг-бензин. Ето защо, като представителна суровина за хидрообработващите експерименти беше използван „лекия” БВБ, поради еднаквото съдържание на алкени с висбрекинг-бензина с край на кипене от 205 °С, а и поради текущия режим на работа на стабилизационната колона във висбрекинг инсталацията на ЛНХБ. Резултатите от проведеното хидриране на алкени в бензинови смеси в пилотния реактор са илюстрирани в табл.23.

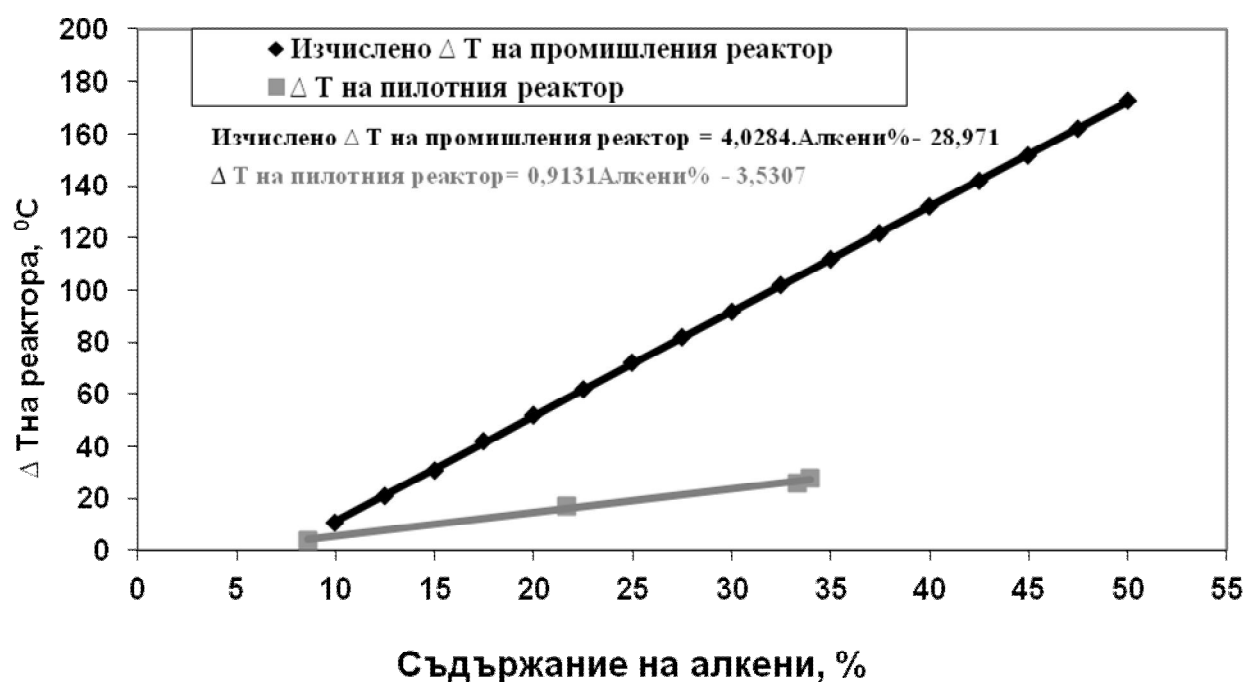
Таблица 23. Хидриране/хидрообезсерване на смеси от бензинови фракции в пилотна инсталация OL-105/02 върху свеж катализатор KF 752-3Q.

Смесена суровина		T*, °C	W*, h ⁻¹	P вх.*, MPa	ΔT на реак- тора. °C	Хидрогенизат	
Състав	Съдър- жание на алкени. % мас.					Бромно число. g Br ₂ /100 g	Сяра. ppm
НОБ (фр.85-180 °C) + БВБ, 80:20	8.6	290	2	3.4	4	0.5	
НОБ (фр.85-180 °C) + БВБ, 50:50	13.9	290	2	3.4	14	0.8	
НОБ (фр.85-180 °C) + БВБ, 25:75	33.3	290	2	3.4	26	1.0	
БХО + БВБ, 25:75	34.0	290	2	3.4	28	1.0	
БХО + БВБ, 25:75	34.0	290	1.5	3.4	20	1.6	
БХО + БВБ, 25:75	34.0	290	1.0	3.4	14	1.8	
БХО + БВБ, 25:75 (след 20 часа работа при тези условия)	34.0	290	2	3.4	28-29	0.8	18

*T- температура на вход в пилотния реактор; W- обемна скорост; P вх.- налягане на вход в пилотния реактор; ΔT – разлика между температурата на вход и изход на пилотния реактор

От данните в таблицата се вижда, че при използвания катализатор и условия на експеримента се постига висока степен на хидриране на алкените. Основният проблем при пилотното моделиране на хидрообработката на нефтени фракции с високо съдържание на алкени е разликата между температурата на вход и изход (ΔT) на реактора, поради това, че реакцията е екзотермична. При повишаване на съдържанието на БВБ в суровинната смес „НОБ + БВБ” от 20 до 75 %об., респективно на съдържанието на алкени, ΔT на реактора се повишава от 4 до 26 °C. В промишлени условия ΔT на реактора би била значително по-голяма, тъй като топлинните загуби на реактора в пилотната инсталация са значително по-големи от тези на един промишлен реактор, поради много по-ниското

отношение на внасяната топлина към обема на реактора, респективно – към обема на катализатора. Намалването на обемната скорост е съпроводено с понижаване на ΔT на реактора, тъй като се намалява количеството на суровината (на алкените) и респективно - количеството топлина, генерирано в резултат на тяхното хидриране, но загубата на топлина в пилотния реактор, в сравнение с промишления реактор е по-голяма. За да се оцени каква би била ΔT на реактора в промишлени условия бяха извършени топлинни изчисления при установената топлина на реакцията от 118 kJ/ mol за реактор. Топлинните изчисления се базираха на топлинния баланс за неизотермичен промишлен реактор. Резултатите от тези изчисления и експериментално получените стойности на ΔT в пилотния реактор са представени на фиг. 10 като зависимост на ΔT на реактора от съдържанието на алкени в суровината.



Фиг. 10. Зависимост на ΔT на реактора от съдържанието на алкени в суровината

Горните данни ясно показват, че ΔT на реактора зависи линейно от съдържанието на алкени в суровината за хидрообработка. Освен това, от

фиг. 10 се вижда, че при 75 %об. съдържание на БВБ в суровината за хидрообработка (34% алкени), ΔT на промишления реактор се очаква да бъде около 100 °C, докато за лабораторния реактор тази стойност е 26 °C т.е. 26% от ΔT на промишления реактор. Ако се екстраполира зависимостта от фиг. 10 максимално допустимата температура от гледна точка на материала на реактора от 420 °C (при 290 °C температура на вход в промишления реактор) се очаква да се постигне при 90 %об. съдържание на БВБ в суровината за хидрообработка. От тук може да се заключи, че в моделирания промишлен реактор практически не би било възможно да се хидрират бензинови фракции, които съдържат 100%об. БВБ. Следователно за тази цел трябва да бъдат използвани смеси от бензини, в които да се лимитира съдържанието на алкени в разумни граници. В табл. 24 са представени са представени физикохимичните свойства на суровината за хидрообработка, състояща се от 25%об. БХО и 75%об. БВБ и на получения от нея хидрогенизат.

Таблица 24. Физико-химични показатели на суровината за хидрообработка (смес от БХО и БВБ) и получения от нея хидрогенизат

Показатели	Суровина - БХО + БВБ (25:75)	Хидрогенизат
Плътност при 20°C, g/cm ³	0.7140	0.6980
Фракц. Състав ASTM D-86, °C		
НК	38	36
10%	60	60
50%	85	86
90%	162	171
КК	194	197
Добив, % об.	97.5	96.5
Бромно число, gBr ₂ /100 g	64.6	0.8
Обща сяра, ppm	882*	18
ПИАНО, %.		
n-алкани	26.6	39.4
i-алкани	21.0	34.1
алкени	34.0	0.7
циклоалкани	11.0	18.4
арени	7.4	7.4
2A+N	25.8	33.2

(*) след алкална очистка.

Данните, изложени в табл. 24 показват, че алкените от 34% в суровината се понижават до 0.7 % в хидрогенизата т.е. степента на хидриране на алкените е 98%. По своя групов състав хидрогенизатът е подходящ за преработване в инсталация за паров крекинг, тъй като има ниско съдържание на арени и циклоалкани (характеристичен индекс $2A+N=33.2$). Известно е, че за бензини – суровини за паров крекинг с граници на кипене $C_5-173\text{ }^{\circ}\text{C}$ по ИТК типичната допустима стойност на характеристичния индекс $2A+N$ се ограничава до около 38%. Поради същата причина, а и заради високото съдържание на сяра (18 ppm) той не е подходящ като суровина за реформинг. Известно е, че изискваното минимално ниво на характеристичния индекс $2A+N$, определящо качеството на суровината за реформинг зависи от конкретното промишлено изпълнение на процеса каталитичен реформинг (полурегенеративен, хибриден или с непрекъсната регенерация) и желаното ниво на добива на реформат и октаново число. Изисква се нивата на $2A+N$ да не бъдат под 40%, а за отлична суровина за каталитичен реформинг се приема тази с характеристичен индекс от 75%. В резултат на хидрирането на алкените се увеличава съдържанието на нормални, изоалкани и циклоалкани в хидрогенизата. От материалния баланс на хидрирането на алкените (табл. 24) може да се изчисли какво е разпределението на изо, нормални и циклични структури в общото изходно съдържание на алкени. Изчисленията показват, че то е: нормални алкани – 38.8 %, изоалкани -39.7 % и циклоалкани – 21.5 %. От тях също следва, че ако се хидротретира в промишлени условия лекия БВБ с край на кипене $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, полученият хидрогенизат ще е по-подходящ като суровина за пиролиз, отколкото за реформинг, тъй като има ниско съдържание на циклоалкани и сумата $2A+N$, която характеризира качеството за суровината за реформинг би била равна на 41.2. За сравнение тази сума за

НОБ е 55.8, а за БХО е равна на 74.0. Освен това, като се вземе предвид постигнатото ниско съдържание сяра в хидрообработената смес от БХО и БВБ (18 ppm) заедно с ниските нива на алкени в нея при сравнително „меки” условия на хидрообезсерване (температура на вход в реактора от 290 °C), може да се очаква, че при „по-тежки” условия на хидрообезсерване (по-висока от 290 °C температура на вход в реактора), тя ще бъде подходящ компонент на бензиновия фонд в качеството на регулатор на фракционния състав и плътността за производство на екологично съвместими бензини със свръхниско съдържание на сяра. Известно е, че нискооктановия прякодестилатен бензин заема от 3 до 7.5% об. от бензиновия фонд и с изключение на бутаните, той притежава най-ниска специфична плътност спрямо останалите компоненти на бензиновия фонд. Както може да се види от табл. 22 съдържанието на арени в тежкия БВБ е значително повече спрямо това в лекия БВБ. Ако се допусне, че разпределението на нормални, изо и циклични структури при алкените от тежкия бензин е идентично с това на лекия, то характеристичния индекс $N+2A$ за тежкия бензин би бил равен на 57.6. Следователно тежкия БВБ е подходящ след хидрообработка като суровина за реформинг. Проведеното изследване показва, че е по-добре като суровина за пиролиз и производство на бензини с ултраниско съдържание на сяра да се използва хидрирания „лек” БВБ, а хидрирания „тежък” БВБ с интервал на кипене 120 – 205 °C да се използва като суровина за реформинг.

Изводи:

Проведените лабораторни, пилотни и промишлени изследвания за получаването на бензинови компоненти със свръхниско съдържание на сяра позволяват да бъдат направени следните основни изводи:

1. Установено е, че чрез фракциониране на крекинг-бензина и хидрообработка на фракцията, кипяща над 140 °C, работният цикъл на инсталациите за предварително хидроочистване на вакуумен-газъл от нефт тип „Урал”, може да се удължи над 2 пъти;
2. В пилотни условия е установено, че с устойчив на сяра Pd-катализатор за селективно хидриране, постигането нива на конверсия на 1,3- бутадиен в суровината за сярно-кисело алкиране близки до 100%, изисква съдържанието на меркаптанова сяра в нея да се лимитира до 125 ppm. С увеличаването ѝ до 385 ppm, изомеризиращата активност на катализатора намалява с 1% на всеки 125 ppm сяра;
3. Установено е, че преработката на C₄ фракция от пиролиз в лифт-реактора на ККФ, преработващ хидрообработен вакуум-газъл от нефт тип „Урал”, в количество до 2.7 % от суровината за каталитичен крекинг, не влияе върху груповия въглеводороден състав и ИОЧ на крекинг-бензина. При тези условия, бутаните и бутените от C₄ фракцията повишават добива на ББФ с 1.39 %, докато 1,3- бутадиена претърпява основна трансформация – 2/3 от него се конвертира до ТКГ и кокс, а останалото количество до н-бутан и бутени чрез реакции на водороден пренос;
4. Проведените изследвания показват, че ИОЧ на реформат от около 100 пункта и съдържание на бензен в него под 1.8 %об., може да се поддържа в платформингова инсталация от хибриден тип, преработваща НОБ от нефт

тип „Урал”, за период не по-малък от 24 месеца. При тези условия е установено, че:

4.1. ИОЧ и МОЧ на реформата зависят линейно от съдържащите се в него арени. Чрез математическа обработка на данни от рутинни анализи за плътност, дестилация по ASTM D86 и индекс на рефракция е изведена корелация, която предсказва състава на реформата със средно абсолютно отклонение от 1.74% и може да се използва за мониторинг на работата на каталитичния реформинг;

4.2. Повишаването на ИОЧ на реформата с 1 пункт, съответства на намаляване на добива му с около 1 %;

4.3. Селективността на катализатора към конверсия на C_{7+} алканите в арени се понижава с 0.7 % на всеки 0.1 ppm по-високо съдържание на сяра в суровината за платформинг.

5. Установено е, че чрез хидрообработка в пилотни условия на смес от лек БВБ и НОБ, произхождащи от нефт тип „Урал” в съотношение 1 : 3, полученият хидрогенизат ще бъде подходяща суровина за пиролиз, докато хидрогенизата, получен от целия БВБ е по-подходящ като суровина за реформинг. Промислената хидрообработка, обаче изисква съдържанието на БВБ в суровината за хидрообработване да се лимитира до 90 %об. Полученият от нея продукт е с ниско съдържание на сяра и алкени и е подходящ като компонент на бензиновия фонд в качеството на регулатор на фракционния състав и плътността за производство на стоковите бензини (NZSG).

Приноси:

1. За първи път е изследвано съчетаното влияние на твърдостта на режима на хидроочистване на вакуумен газьол от Уралски нефт и хидрообработването на тежки фракции от крекинг-бензин, върху възможностите за производство на NZSG в лабораторни и промишлени условия. При тези условия за производство на NZSG, за първи път е установено, че работният цикъл на инсталациите за предварително хидроочистване на вакуумен-газьол може да се удължи над 2 пъти, ако се фракционира крекинг-бензина и се хидрообработи фракцията, кипяща над 140 °C от него. Изследванията и резултатите в настоящата дисертация, допълват с нови данни известните вече технологични решения и условия за производство на съвременни бензини (NZSG).
2. Доказаните преимущества на фирмения катализатор, обозначен като „Е”, при пилотни изпитания за селективно хидриране на 1,3 бутадиен в суровината за сярно-кисело алкилиране и свързаните с това възможности за увеличаване добива и ОЧ на алкилата за производство на NZSG, даде основание на ЛНХБ да замени досегашния Pd-катализатор с катализатор „Е”.
3. За пръв път са получени данни за производство на екологично съвместими бензини (NZSG) чрез съвместно преработване на C₄ фракция от пиролиз в лифт-реактора на каталитичен крекинг тип „флуид”. Резултатите показват как може да се запази рентабилността на даден нефтопреработвателен завод, при промяна на пазара на 1,3-бутадиен.
4. За първи път в платформингова инсталация от хибриден тип, преработваща НОБ от нефт тип „Урал”, са получени данни за влиянието на технологичните параметри и активността на каталитичната система

върху възможността за производство на реформат с ОЧ и съдържание на арени (включително и бензен), отговарящи на спецификациите за екологично съвместими стокови бензини.

5. Изведена е зависимост за предсказване на съдържанието на арени в реформатите, на база на данни от рутинни анализи, която допълва известните вече зависимости за изчисляване на групови състави на въглеводородни фракции и се прилага в ЛНХБ за експресна оценка и мониторинг на работата на промишлената инсталация за каталитичен реформинг.
6. За първи път са установени в лабораторни и предсказани за промишлени условия технологични параметри за облагородяване на БВБ, получен от гудрон, дестилиран от нефт тип „Урал”, които позволяват да се увеличи суровинната база за пиролиз, каталитичен реформинг и производство на компонент за производство на екологично съвместими бензини (NZSG).

Доклади

по темата на настоящия дисертационен труд

Статии в пълен текст в специализирани издания и списания с импакт фактор:

1. Stratiev, D., Shishkova, I., Argirov, G., and Tzingov, T., “Alternative Upgrading of C₄ Ethylene Plant Stream”, Oil Gas European Magazine, 2, 2006, pp. 74-76.
2. Stratiev, D., Argirov, G., Tzingov, T., Minkov, D., “Upgrading of Visbreaker Naphtha”, ErdoelErdgasKohle, Oktober 2006, Heft 10, pp. 335-337.
3. Argirov, G., Stratiev, D., Shishkova, I., Tzingov, T., “Improve refinery reformat yields”, Hydrocarbon Processing, October 2008, pp. 99-108.
4. Stratiev, D., Tzingov, T., Argirov, G., Shishkova, I., “Study examines production of near-zero sulfur FCC gasoline”, Oil&Gas Journal, Apr.14, 2008, pp. 54-61.
5. Ivanov, A., Argirov, G., “Refining technology achievements to produce environmental friendly gasoline”, Oxidation Communications, 28, No 2, 2005, pp. 253-272.
6. Аргиров, Г., Желязкова, М., Цингов, Т., „Селективное гидрирование фракций C₄ на Pd-содержащих катализаторах”, Нефтепереработка и Нефтехимия, выпуск 8, Москва 2004, сс.12-15 (in Russian).

Части от дисертационния труд са изнесени като доклади и постерни съобщения на научни форуми и конференции:

1. Argirov, G., Stratiev, D., Tzingov, T. , “Lukoil Neftochim Bourgas Refinery Naphtha Semiregenerative Reformer Revamping to Hybrid Platforming Unit”, Proc. 42nd International Petroleum Conference, Bratislava, October 11th – 12th, 2005.
2. Dobrev, D., Stratiev, D., Petkov, P., Tzingov, T., Argirov, G., “Fluid catalytic cracking Feed pretreatment a way for production of ultra clean fuels”, Proc. 43th International Petroleum Conference, Bratislava, September 25th – 26th, 2007.