

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

АВТОРЕФЕРАТ

На магистър инж. Иван Атанасов Илчев

на тема:

**ПОДОБРЯВАНЕ ДЕЙСТВИЕТО НА ПРОЦЕСА ХИДРОКРЕКИНГ НА ГУДРОН
В ЛУКОЙЛ НЕФТОХИМ БУРГАС**

Специалност: 02.10.23 „Технология на природните и синтетични горива”

за придобиване на образователна и научна степен „Доктор”

Научни ръководители:

Проф. Д-р Добромир Йорданов

Проф. д-р Дичо Стратиев

Бургас 2024 г.

Дисертационният труд е изложен в 149 страници, включва 42 фигури, 28 таблици и библиография от 154 литературни източници.

Изследванията са проведени в лаборатории на територията на Университет „Проф. Д-р Асен Златаров“ и в лаборатории на територията на Лукойл Нефтохим Бургас.

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

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

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

АД	Атмосферна дестилация
АВД	Атмосферна вакуум дестилация
ИП	Индекс на пенетрация
ЛНБ	Лукойл Нефтохим Бургас АД
ЛНХБ	Лукойл Нефтохим Бургас АД
аPP	атактичен полипропилен
EBVR H-Oil HC	Конверсия на хидрокрекинг на гудрон с кипящ слой H-Oil
FTIR	Инфрачервено преобразуване на Фурие
FCC	Флуидизиран каталитичен крекинг
FCC шлам/slurry	атмосферен остатък от процеса Каталитичен крекинг
HVGO	Тежък вакуумен газьол (H-Oil)
H-Oil	Хидрокрекинг на гудрон
IMO	Международна морска организация
LHSV	Почасова обемна скорост
MCR	Микровъглероден остатък
OSRVGO	Окислен прякодестилатен гудрон
PNA	Полинуклеарна ароматика
R&B	Температура на омекване по метода „Пръстен – топче“
RTFOT	Изпитване с въртящ се филм в сушилня
SRVGO	Прякодестилатен вакуумен остатък (АВД)
SHRP	Програма за стратегическо изследване на магистралите

SP	Температура на омекване
TFOT	Изпитване с тънък филм в сушилня
RFT	Изпитване с въртяща се колба
SARA	Метод за изследване на наситени, аренови, смолисти и асфалтенови въглеводороди
VTB	Неконвертирал вакуумен остатък (Н-Oil)

I. 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. 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.

През 2015г. в „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД беше пуснат в действие комплекса „Хидрокрекинг на гудрон Н-Оil” и усвояването на технологията хидрокрекинг на гудрон в псевдокипящ слой Н-Оil беше свързано с много трудности и предизвикателства. Един от основните проблеми след пускане се оказа алтернативите за оползотворяването на тежкият вакуумен остатък (VTV). Естественият път показваше, че този полупродукт е годен най-вече за блендиране при получаване на котелно гориво. Ниската себестойност на продукта котелно гориво обаче, накара екип технолози в Лукойл Нефтохим Бургас да се заеме с не леката задача за оползотворяване на тежкият вакуумен остатък в производството на продукт с по-висока себестойност, какъвто е пътният битум. Постепенно бяха започнати научни изследвания за възможностите за влагане на хидрокрекиран неконвертирал вакуумен остатък при производството на пътен битум, които в последствие преминаха в лабораторни, полупромишлени и промишлени експерименти, за да се достигне до влагане на VTV в производството на битум. След като беше доказано по безспорен начин, че VTV е годно за производство на битумни продукти, следващите казуси, които трябва да бъдат решени бяха с кои бленди на кои нефтени суровини, в какво процентно съотношение да бъдат вакуумните остатъци от първичен и от вторичен произход, какви присадки спомагат процеса и при какъв режим на работа няма да има проблеми с безопасността на производството. Липсата на научни данни в литературата относно влагането на VTV в производството на пътен битум обуславя и целта на настоящият дисертационен труд за подобряване на действието на процеса хидрокрекинг на гудрон с цел получаване на VTV с показатели годни за производството на пътен битум.

Битумът е стоков продукт с основна роля за развитието на пътното строителство, жилищното строителство и други важни за развитието на човечеството области. През

последните 100 години битумът навлиза доста сериозно като основен строителен елемент в житието и битието на човечеството. Увеличаващият се сухопътен транспорт, изисква по-качествени пътни настилки. Увеличаващият се брой жилищни, търговски и промишлени сгради, изисква по-качествени строителни материали с повече дълговечност. И ако по технологията на производство почти няма каква новост да се въведе, то в използваните суровини все още има какво да бъде оптимизирано. Прякодестилатните вакуумни остатъци вече подлежат на вторична преработка и с помощта на процеси като „Хидрорекинг на гудрон“ и „Каталитичен крекинг“ могат да бъдат крекирани до светли горива, които са много по-ценни и високо стойности.

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

1. Изследване на влагането на атактичен полипропилен (aPP) и елементарна сяра за подобряване качеството на готовата продукция при максимално влагане на вакуумни остатъци от вторичен произход.
2. Изследване на влагането на H-OIL VTB и FCC SLO в различни процентни съотношения (окислени и неокислени) и добавяне на сяра при производство на пътен битум и сравнение между качествените им показатели за получаване на оптимален стоков продукт.
3. Изследване на оптималният процент VTB, който може да бъде добавен за производството на битуми без това да пречи за стандартизирането на продукта по БДС, съобразен и с постоянно промянищите се бленди нефтове, препработвани в рафинерията на Лукойл Нефтохим Бургас АД и оптимален режим на работа на инсталацията за Хидрокрекинг на гудрон.

II. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

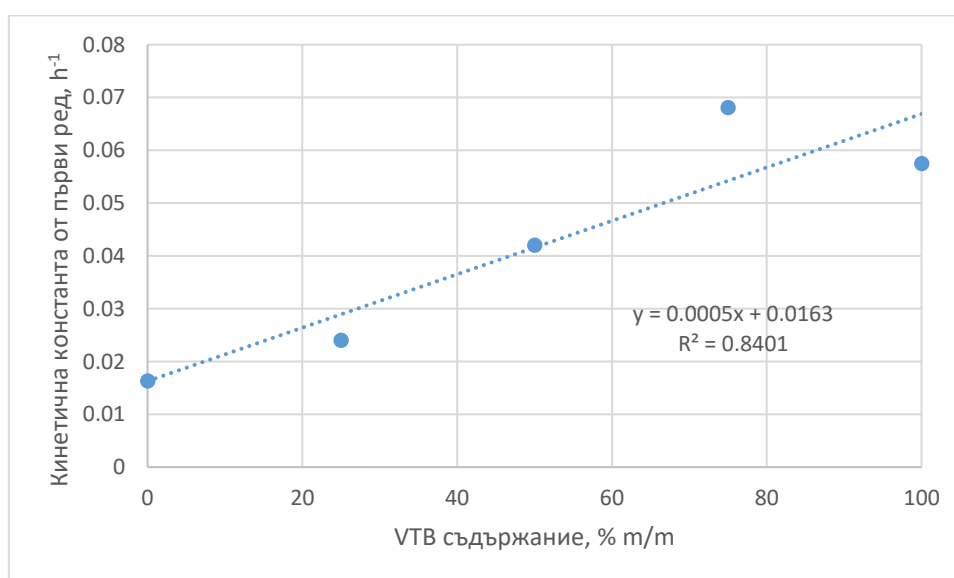
II.1. Възможност за увеличаване на делът на неконвертираният вакуумен остатък при процеса Н-ОП при производството на пътен битум

Резултати и обсъждане

Първоначално, битумът има за цел да отговори на изискванията на спецификацията за твърдост (температура на омекване и пенетрация). Тъй като нито SRVGO, нито VTB не са достатъчно твърди, в това изследване е проучен опит за втвърдяване и на двете, и на техните смеси чрез окисление с въздух. С намерението да се определи как тези два компонента влияят върху протичащия процес на втвърдяване, се оценяват SRVGO и проба от VTB. Резултатите под формата на температура на омекване са представени в Таблица 1. Както се очакваше, окислението на въздуха води до увеличаване на температурата на омекване и на двата вида остатъци. Точката на омекване на SRVGO се увеличава от 42,9⁰C до 52,2⁰C за 12 ч окисляване в лабораторно оборудване. По този начин този период на окисление с въздух е достатъчен, за да може SRVGO да попадне в изискваните стойности в стандарта 46⁰C - 54⁰C. Първоначалната температура на омекване (35,9⁰C) на пробата от VTB е по-ниска от температурата на омекване на SRVGO но след 12 часа окисление, температурата на омекване излиза от посочените стойности - 66,8⁰C, т.е. много твърд. За сравняване на скоростта на втвърдяване за тези два остатъка с увеличаване на времето на окисляване се прави предположение за кинетика на реакция от първи ред на процеса на окисление с въздух. Както може да се види от Фигура 20, VTB увеличава скоростта на втвърдяване. Константата на скоростта може да бъде свързана със съдържанието на VTB и да се увеличи от 0,0163 h⁻¹ за чист SRVGO до 0,0575 h⁻¹ за VTB. Таблица 11 потвърждава констатациите в за други проби и показва отново, че точката на омекване на VTB се увеличава по-бързо по време на окисление с въздух, отколкото тази на SRVGO на ЛНБ. Следователно хидрокрекираните остатъци са по-чувствителни към втвърдяване.

Време на реакция, hrs(часове)	SRVGO проба 1	VTB проба 1	Блендове		
			50% VTB проба 1 / 50% SRVGO проба 1	75% VTB/ 25%SRVGO	25% VTB/ 75%SRVGO
0	42,9	35,9	39,4	37,3	41,5
3	44,6	45,9	43,9	48,7	44,3
6	47,0	55,9	48,7	58,2	48,1
9	50,0	60,3	57,7	68,1	50,9
12	52,2	66,8	66,6	82,3	57,4
Кинетична константа от първи ред	0,0163	0,0575	0,0420	0,0681	0,0252
R ²	0,9928	0,9188	0,9866	0,9839	0,9823

Таблица 11. Данни за вариация на точката на омекване за лабораторни експерименти за окисляване с Блендове на SRVGOs и H-Oil VTBs при реакционна температура от 230°C и 60 l/h/kg скорост на въздуха

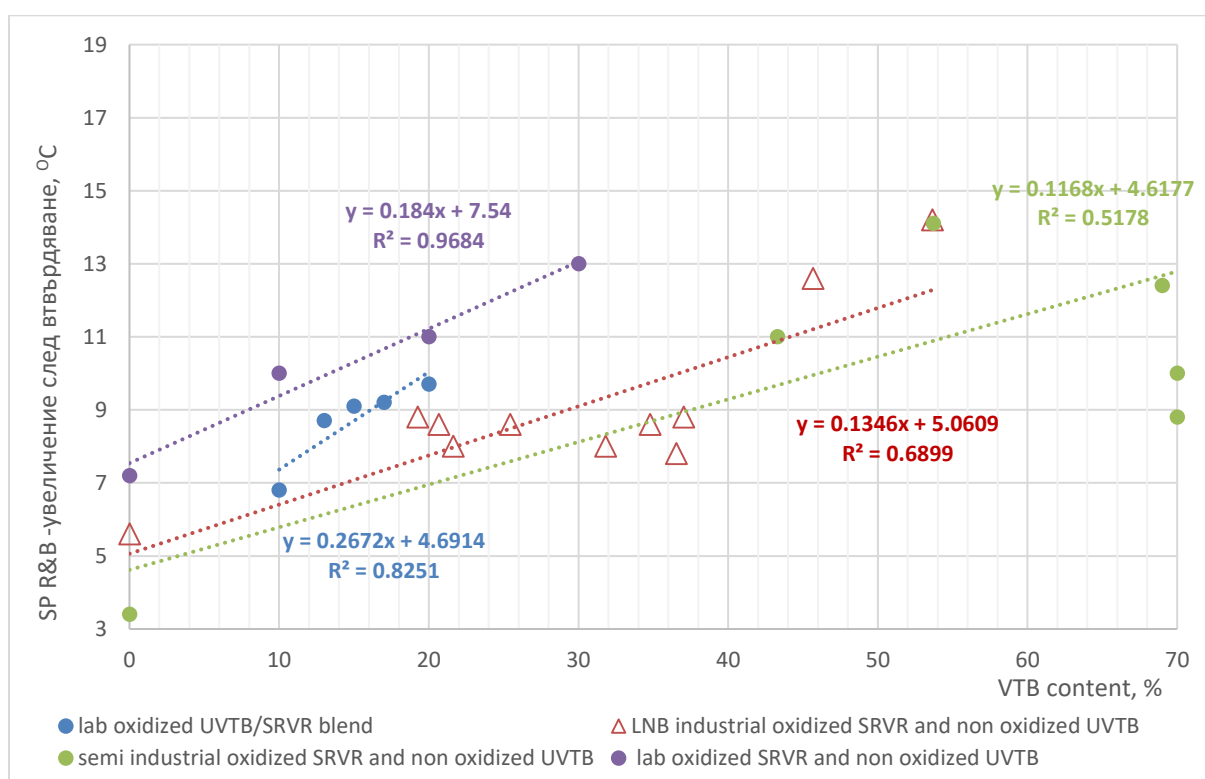


Фигура 20. Зависимост на скоростта на окисление от съдържанието на VTB в бленда (сместа)

Както беше обявено по-рано, тясното място в утилизацията на VTB в производството на битум е неговата ниска устойчивост на втвърдяване, определена при

163⁰C чрез използване на пещ за устойчивост на втвърдяване (RTFOT), която ограничава количеството му в битумния продукт на ЛНБ до 20 – 30 %. Недостатъкът на смесите от VTB и оксидиран SRVGO и самия VTB е, че те показват много високи стойности на свойството „Устойчивост на втвърдяване при 163⁰C – повишаване на точката на омекване по метода „пръстен – топче“ (температура на омекване се увеличава след Устойчивост на втвърдяване), определени по метода RTFOT EN 12607-1. Фигура 22 обобщава лабораторни, полутърговски и търговски резултати за една година производство на битум за пътни настилки със степен на пенетрация 50 – 70. Анализът на резултатите показва, че повишаването на температурата на омекване по метода пръстен топче след втвърдяване може да бъде свързано главно със съдържанието и свойствата на VTB, а окисленото SRVGO, температурата на омекване се повишава след стойността на устойчивост на втвърдяване. Тази тенденция на увеличаване на температурата на омекване след втвърдяване с повишено съдържание на VTB е по-ясно изразена (стойността на коефициента на корелация на квадрат е висока - 0,9684) от лабораторните резултати (лилава линия). Това е обяснимо с по-стриктния контрол на параметрите (въздушен поток, температура) на лабораторния процес и по-прецизното измерване на захранващия и продуктовия поток, т.е. по-точен материален баланс. Корелацията между повишената температура на омекване след тест за RH и съдържанието на VTB, получена от лабораторен тест, може да бъде описана с наклон от 0,184. Наклоните за търговски (червена линия) и полукомерсиални (зелена линия) резултати са по-ниски съответно 0,135 и 0,117, което представлява бавно влошаване на устойчивостта на втвърдяване при увеличаване на VTB. Следователно, влиянието на концентрацията на VTB върху влошаването на устойчивостта на втвърдяване на крайния битум в лабораторни условия може да се прогнозира за търговски условия с известен резерв. Промислените резултати потвърждават възможността за прилагане на остатък от хидрокрекинг в производството на битум в количество до 37 %. Когато се добавят в по-голямо количество 46% и 54%, блендовете увеличават температурата на омекване (12,6⁰C и 14,2⁰C), след като устойчивостта на втвърдяване надвишава EN 12591 - Битум и битумни свързващи вещества - Спецификации за битум за настилки, изисквания от 9⁰C. Фигура 22 представя също голям наклон от 0,267 за окислени блендове от VTB и SRVGO. Този по-стръмен наклон в сравнение с наклона на блендове, получени от окислен SRVGO и неокислен остатък от хидрокрекинг, показва, че е неподходящо последните да бъдат окислявани с въздух за увеличаване на твърдостта (увеличаване на устойчивостта на втвърдяване и

намаляване на пенетрацията). Реакцията с въздуха води до образуване на по-сложен материал с по-високо молекулно тегло и повишена полярност. Като остатък с висока конверсия (около 76 - 78 %) от вторичен произход (различен от SRVGO), този въглеводороден поток надолу по инсталацията за хидрокрекинг е много податлив на втвърдяване поради лесното навлизане в реакции на дехидрогениране и полимеризация – най-характерните за окисление с въздух. По този начин може да се обясни допълнителното образуване на асфалтен (втвърдяване) поради свързването чрез водородна връзка, разпространението на радикали, което води до образуването на агрегати с ограничена разтворимост. Освен основните две реакции, публикувано е, че кислород не се добавя към асфалта-продукт, освен в много малко количество.



Фигура 22. Повишена температура на омекване, метод с пръстен и топче след устойчивост на втвърдяване при 163 °C на проучваните Блендове съдържащи VTB

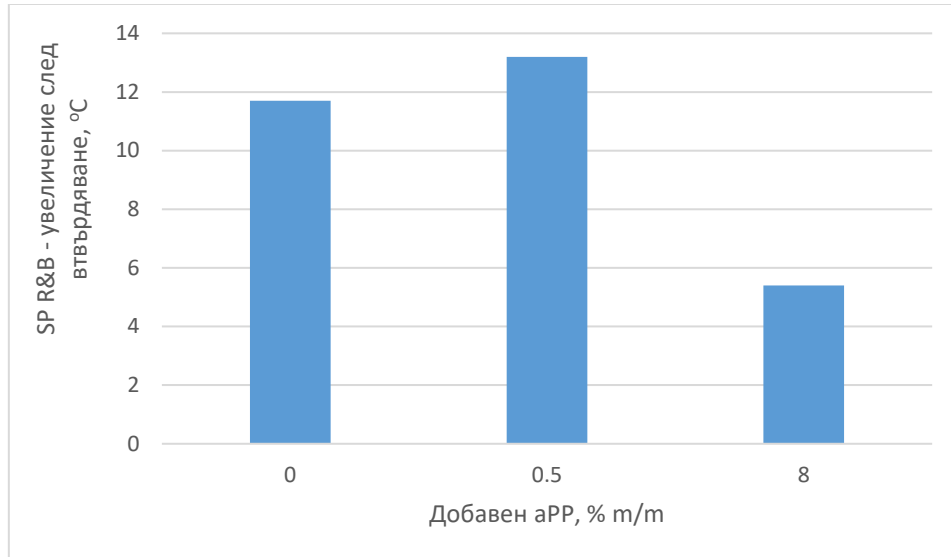
За да се изследва чувствителността на VTB към окисляване и последващата промяна на неговата устойчивост на втвърдяване, се извършват лабораторни експерименти за окисление със SRVGO, VTB и 50/50 бленд (смес) от първите два компонента. Всеки тежък въглеводород и тяхната смес се окисляват за 10 - 11 часа и на редовни интервали от време се вземат проби и се измерва тяхната устойчивост на втвърдяване при 163°C – повишаване на температурата на омекване по метода „пръстен

– топче“. Установено е и е представено, на Фигура 23, че наклона на най-високата стойност (0,566) на увеличението на температурата на омекване след устойчивост на втвърдяване с минаване времето на окисление с чист VTB. Това откритие потвърждава споменатото в твърдение, че напуканият битум е по-чувствителен към окисление. Нещо повече, неокисленият VTB има най-високата стойност от 10,5⁰C. Още веднъж Фигура 23 потвърждава най-голямата чувствителност на VTB към втвърдяване чрез окисление с въздух и по този начин най-голямото влошаване на температурата на омекване. SRVGO разкрива най-бавното нарастване на температура на омекване с окисление. Наклонът на нарастване на температурата на омекване е 0,301, което означава, че скоростта на окисление на SRVGO е почти два пъти по-ниска от скоростта на окисление на VTB. Предполага се, че тази по-бавна скорост на окисление на SRVGO може също да се дължи на наличието на естествени антиоксиданти (сяра, азот и др.). Съединенията, инхибиращи окисляването, не се разрушават, тъй като SRVGO се получава при умерена температура (максимум 360⁰C по време на атмосферна и вакуумна дестилация) за разлика от VTB, който е продукт от процеса на преобразуване при много високи температури (WABT около 425⁰C). Както се очаква, блендът 50/50 SRVGO/VTB показва наклон между неговите съставни части. Посоченото по-горе показва, че от гледна точка на максимизиране на количеството евтин поток VTB в битум, оптималният начин е да не се окислява последния и твърдостта на бленда с SRVGO да се достигне като окисление само на SRVGO преди смесване (блендиране).

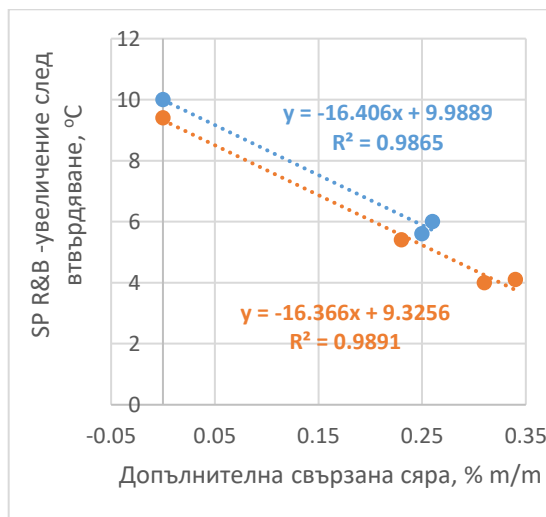
Ограничените видове суров нефт, подходящи за производство на битум с добро качество, и ограничената технология за подобряване на качеството му в рафинерията, както и движещата сила за получаване на максимални икономически ползи, накарала индустриите да обърнат повече внимание на модификацията на битума. В това отношение и като се опитваме да намерим решение на повишаването на температурата на омекване на VTB след устойчивост на втвърдяване, се оценява пластомер – полипропилен. Всъщност атактичният полипропилен (aPP), който е страничен продукт от изотактичен полипропилен, произвеждащ се в ЛНБ, се добавя при 140⁰C градуса и се отпарва за ½ час в концентрации 0,5 % и 8 %. Резултатите се представят на Фигура 29 и се регистрира значително подобрение при най-високите концентрации. Увеличението на температурата на омекване спада от 11,7⁰C до 5,4⁰C. Този резултат потвърждава констатациите, като декларира подобрена устойчивост на термично окислително разграждане и стабилност. aPP инхибира увеличението на температурата на омекване на

VTB, но си струва да се спомене, че добавянето на aPP към битум трансформира бленда (сместа) в полимерно модифициран битум, който трябва да отговори на изискването на друг стандарт EN 14023 Битум и битумни свързващи вещества. Рамка на спецификацията за полимерно модифицирани битуми. Наред с висококачествения битум, който се получава чрез добавяне на полимер в него, основният недостатък на полимерно модифицирания битум са неговите проблеми с разделянето на фазите. Друг начин за подобряване на свойствата на свързващото вещество е чрез химическа модификация, която използва химичен агент за модифициране на характеристиките на чист битум. Такъв химичен агент, въведен за целта на модификацията на битума, е сярата. Фигура 30 разкрива нашият опит да преодолеем недостатъка на VTB като битумен компонент, като същевременно добавяме сяра, произвеждана от инсталация за газова сяра на ЛНБ (процес на Клаус). Стопена при 140⁰C, вече втечнена, сярата при 1,63 %, 4 % и 8 % концентрация се смесва, както следва: 1,63 % сяра при два различни бленда, и двата съдържащи 70 % VTB и 30 % окислен SRVGO, и последните две концентрации със 100 % VTB (Таблица 13). Разликата в блендовете е VTB, взет по различно време (с различно увеличение на температура на омекване) от инсталация H-Oil на ЛНБ. Тройният бленд (смес) се разбърква в продължение на ½ час и концентрацията на сяра, която влиза в асфалтовите молекули (свързана сяра) в тези блендове (смеси) е от 0,23 % до 0,34 %. Накрая стигнахме до решение, представено на Фигура 30а, като увеличение на SP на бленд 70 % VTB и 30 % окисления SRVGO отива от 9,4⁰C /10⁰C на под 6⁰C при много ниско (0,23 %) свързване на сяра. Същият наклон (16,4) от двете линии (синя и оранжева) представя устойчиви резултати с различни VTB. По-високото (4 и 8 %) количество на добавена сяра трансформира силно неустойчив на втвърдяване VTB в стабилен продукт с увеличение на температурата на омекване след стойността на втвърдяване от 2,6⁰C. Фигура 30б разкрива, че наличието на високо съдържание на сяра води до по-бавно подобрение, тъй като наклонът е 1,025. Нашите констатации за хидрокрекиран остатък потвърждават предишното заключение за битума, че сярата повишава стабилността при съхранение при ниска концентрация. Авторите предполагат, че сярата образува мостове в ароматни и нафтенени компоненти, модифицирайки химичния състав и колоидната структура на битума чрез създаване на взаимовръзки чрез ковалентни химични връзки. Някои автори също предполагат, че сярата може да се самополимеризира, когато се добави към свързващото вещество. Наблюдава се, също така, (Фигура 31) че добавянето на сяра едновременно увеличава температурата на омекване на VTB блендове при ниско

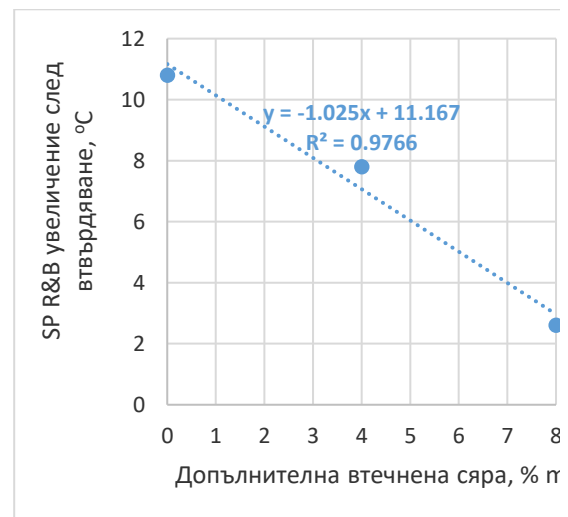
количество (1,63 %) и намалява температурата на омекване при по-високи – 4 и 8 %. По-високото количество сяра представлява докладваните в работни характеристики но открихме, че при по-ниска скорост на добавяне, сярата втвърдява VTB блендовете, както е показано от повишаване на температурата на омекване.



Фигура 29. Способността на атактичния полипропилен да възпрепятства увеличаването на SP на VTB, подложен на тест за устойчивост на втвърдяване

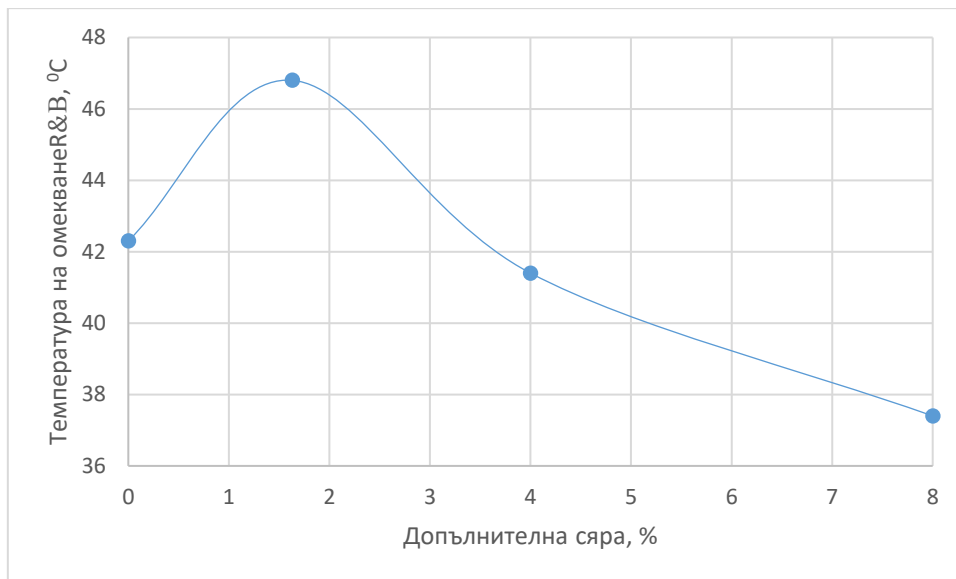


a)



b)

Фигура 30. Ефект от добавянето на сяра върху увеличението на SP от а) 30% окислен SRVGO/ 70 % VTB Бленд и б) 100 % VTB, подложени на тест за устойчивост на втвърдяване



Фигура 12. Температура на омекване по метода пръстен - топче в зависимост от добавянето на сяра

	Бленд от 70 % VTB и 30 % окислен SRVGO с 1,63% добавена сяра						100 % VTB с повече добавена сяра		
	Бленд 1		Бленд 2		Бленд 3		100 % VTB	Бленд с 4 %	Бленд с 8 %
	без добавяне на сяра	С добавяне на сяра	без добавяне на сяра	С добавяне на сяра	без добавяне на сяра	С добавяне на сяра			
температура на омекване R&B, °C	41,5	45,8	42,3	46,8	40,9	46,4	42,8	41,4	37,4
пенетрация при 25 °C, dmm	64	53	85	50	78	50	>330	>330	>330
Серно съдържание, %	2,23	2,49	2,24	2,48	2,15	2,57			
Свързана сяра с битум, %		11,7		14,7		25,8			

Таблица 13. Влияние на добавянето на сяра върху свойствата на битума

Колкото и да е икономически привлекателна поради ниската цена на сярата, в днешно време сярата се добавя към битума в много малки количества, тъй като основният недостатък към използването на елементарна сяра е емисията на опасния за здравето газ сероводород по време на приготвянето на серни смеси за битум. Изследователите мислят, че газовата емисия е относително малка и производителите на битум/асфалт имат опит да преодолеят свързаните рискове и опасности. Въпреки това, за да се отговори на тази свързана със здравето страна на производството на битум чрез прилагане на сярата, ЛНБ проведе тест с ленти от оловен ацетат. Оловният ацетат е бил използван като индикатор под формата на тестови хартии с граница на откриване само толкова ниска, като 3 - 5 ppm. Резултатите са обобщени в Таблица 14. Бленд 3 от Таблица 13 се загрява последователно от 120 до 160⁰С. Очевидно е, че има емисии на сероводород дори при толкова ниски температури като 120⁰С а специфичната миризма се регистрира при 140⁰С и по-високи. По този начин експлоатационните характеристики на модифицирания със сярата битум крият риск от емитиране на H₂S на етапа на смесването му с минерален агрегат при 160⁰С. Дори регистрираната миризма и положителен тест за оловен ацетат, Таблица 14 показват, че концентрацията на сярата в блендовете остава почти непроменена в нивото на 2,55 %. По този начин можем да посочим, че емитираният сероводород е между 3 ppm и 100 ppm (над 100 ppm, газът притъпява обонянието), което е под 200 ppm, при която концентрацията сероводородът става смъртоносна.

Бленд 3 от Таблица 3	Температура на теста, °С				
	120	130	140	150	160
Съдържание на H ₂ S във въздуха над пробата (Тест с оловен ацетат)	положител ен	Положителен	положителен с миризма	положителен с миризма	положителен с миризма
Серно съдържание в пробата,%	2.55	2.57	2.55	2.55	2.55

Таблица 14. Тест с оловен ацетат за откриване на сероводород

IV.2. Ефект на вариациите в качеството на хидрокрекирания в Н-ОИЛ гудрон върху възможността за производство на пътен битум от него

Цели и предистория

Гудронът е фракция на суровия нефт, която е най-нежелана поради това, че е с най-ниска търговска стойност. Неговата конверсия в леки нефтени продукти с по-висока стойност въз основа на процесите на крекинг е начинът да се намали или елиминира гудронът от продуктите на нефтопреработката. Най-напредналите технологии за хидрокрекинг на гудрон (суспензионен хидрокрекинг) в търговски мащаб могат да постигнат конверсии до 95%. Отчетено е, че конверсията на хидрокрекинга на гудрон с кипящ слой Н-Оил (EBVR Н-Оил НС) варира между 50 и 85% в зависимост от суровината. Намалването на почасовата обемна скорост на течността (LHSV) на EBVR Н-Оил НС може да позволи постигането на конверсия, по-висока от 93%. Останалият хидрокрекиран гудрон, въпреки малкото си количество, изглежда труден за изхвърляне. Отчетена е 80% утилизация на първия търговски хидрокрекинг за гудрон от суспензия на Еп1 поради липса на възможности за изхвърляне. Очевидно качеството на хидрокрекирания гудрон, получен при висока конверсия, не позволява лесна утилизация на този нефтопродукт. Опитът, натрупан в областта на производството на битум за пътни настилки от хидрокрекиран гудрон от Н-Оил (VTB) в ЛНБ, представляваше интерес от гледна точка на това, че всеки нов Н-Оил VTB, пробоотбран от търговската инсталация Н-Оил с цел продължаване на изследванията, се държеше по различен начин в сравнение с предишните. Свойствата на пробите от Н-Оил VTB, използвани за изследване на приложимостта на производството на пътен асфалт с по-висок дял на Н-Оил VTB в крайния продукт, са документирани в няколко статии. Първата проба от Н-Оил VTB, използвана за обследване на приложимостта на производството на пътен асфалт, е взета при преобразуване на остатъчен вакуум от 58%, докато последната е взета при конверсия на гудрон от 86%. Основната пречка за увеличаване на дела на Н-Оил VTB в крайния битум за пътни настилки е неспособността да се спази границата на спецификацията за повишената точка на омекване (ΔSP) не по-висока от 9°C след тест за устойчивост на втвърдяванес ролкова тънкослойна пещ (RTFOT). Количеството Н-Оил VTB, което може да бъде вложено в сместа от окислен прякодестилатен гудрон (OSRVGO)/ Н-Оил VTB и да отговаря на $\Delta SP < 9^\circ\text{C}$, варира между 15 и 40%. Пробив беше постигнат, преследвайки целта да се увеличи дела на Н-Оил VTB в пътния асфалт, достигайки 70% Н-Оил VTB в крайния продукт, като същевременно се запази границата на $\Delta SP < 9^\circ\text{C}$. Това беше постигнато чрез добавяне на около 2% сяра към сместа от 30% OSRVGO/70% Н-Оил VTB.

По-късно, повтаряйки експеримента с нова проба от H-Oil VTB, ние изненадващо регистрирахме, че битумният продукт за пътни настилки отговаря на границата от $\Delta SP < 9^{\circ}\text{C}$, но не отговаря на спецификациите за точка на счупване по Fraass, точка на омекване и пенетрация (*Таблица 15*). Това беше причината да се опитаме да навлезем задълбочено в химията и действието на H-Oil VTB.

Свойство	Граници по спецификация за битум за пътни настилки		Успешен експеримент						Неуспешен експеримент		
			70 % VTB. 30 % OSRVGO						50 % VTB (101). 50 % OSRVGO (102)	65 % VTB (101). 35 % OSRVGO (102)	80 % VTB (101). 20 % OSRVGO (102)
	долна	горна	OSRVGO	H-Oil VTB	без допълн. сяра	1.63 % добавена сяра	OSRVGO	H-Oil VTB	1 % добавена сяра	2.1 % добавена сяра	1.7 % добавена сяра
ID на пробата			07.10.19	07.10.19	07.10.19	07.10.19	25.2.20	25.2.20	25.2.20	25.2.20	25.2.20
			(84)	(83)	(85)	(86)	(102)	(101)	(104)	(107)	(109)
Свойство											
Специфичен вискозитет при 120°C (°E)				25.2				169.1			
Пенетрация при 25°C, 0.1	50	70	40	138	64	53	55	34	24	16	21
Точка на омекване B&R (°C)	46	54	50.8	40.8	46	55	52.4	57.8	61.2	84.4	80
Точка на счупване по Fraass (°C) Устойчивост на втвърдяване при 163 (°C)	-	-8				-14	-18	-3	-6	4	0
• Промяна на масата (%)	—	0.5				0.04	0.02	-0.32	-0.56	-0.45	-0.49
• Задържано пенетрация (%)	50	-				87	69	112	63	119	114
Повишаване на точката на омекване B&R (°C)	-	9	7.6	12.2	10	5.8	7.0	18.6	8.5	4.2	5.8
Разтворимост (%) (м/м)	99					99.6			99.9	98.6	99.3
Съдържание на парафин (%)	2.2					1.9	0.31	1.75	0.5	1.6	1.8
Пламна точка (°C)	230	-				318			234	288	270
Индекс на пенетрация	-1.5	0.7				-0.4	0.0		-0.1	2.5	2.5
Съдържание на асфалтен C ₅ (wt.%)					30.5±1.6	31.7±1.6					
Съдържание на асфалтени C ₇ (wt.%) H-Oil конверсия (wt.%) (>540°C)				76.6	22.7±1.6	25.8±1.6		80.9			

Таблица 15. Битум за пътни настилки, приготвен от две различни проби на H-Oil VTB (проби взети на 07.10.2019 и 25.02.2020)

Целта на това обследване е да се проучи вариацията на качеството на Н-Oil VTB като функция на конверсията на гудрона, работните условия на инсталация Н-Oil и суровия нефт, преработван в рафинерията на ЛНБ, и да го свърже с потенциалното използване на Н-Oil VTB като източник за производство на пътен асфалт.

Резултати и обсъждане

Данните в *таблица 15* показват, че сместа от 70% VTB (VTB)/30% SRVGO за дата 07.10.2019 след третиране с 1.63% сяра отговаря на всички специфицирани свойства за битум за пътни настилки. Въпреки това за Н-Oil VTB от дата 25.02.2020, смесен с окисления SRVGO в концентрации между 50 и 80% VTB, беше констатирано, че е прекалено твърд (по-висока от специфицираната температура на омекване и по-ниско от специфицираната пенетрация) и по-лесен за счупване (точката на счупване по Fraas беше по-висока от специфицираната граница). Ако се погледнат свойствата на пробите на Н-Oil VTB от 07.10.2019 и от 25.02.2020, може да се види, че пробата Н-Oil VTB от 25.02.2020 е по-твърда (по-висока точка на омекване, по-висок вискозитет и по-ниско пенетрация). Чупливостта на Н-Oil VTB от 25.02.2020 е много по-голяма (точка на счупване по Fraas = -3°C) от тази на окисления SRVGO от 25.02.2020 (точка на счупване по Fraas = -18°C). Добавянето на около 2% сяра към смесите подобри най-трудната за постигане спецификация $\Delta SP < 9^{\circ}\text{C}$ досега. Добавянето на сяра към сместа от 70% Н-Oil VTB (07.10.2019)/30% окислен SRVGO, както е видно от данните в *таблица 15*, повиши точката на омекване с 9°C . Добавянето на сяра също показва, че е повишило съдържанието на асфалтени C_7 в сместа от 70% Н-Oil VTB (07.10.2019)/30% окислен SRVGO. Увеличението на съдържанието на асфалтени C_5 е в границите на несигурността на измерването. Ето защо не можем да считаме, че съдържанието на асфалтени C_5 е променено в сместа от 70% Н-Oil VTB (07.10.2019)/30% окислен SRVGO след добавянето на сяра. Тези данни предполагат, че сярата най-вероятно взаимодейства с онези компоненти на гудрона, които се окисляват по време на RTFOT теста, което води до повишаване на точката на омекване. По време на взаимодействието изглежда, че новият вид гудрон, съдържащ сяра, попада в класа на разтворимост на асфалтени C_7 . Данните в *таблица 15* също предполагат увеличаване на добавянето на сяра от 1 до 2.1% (смесите Н-Oil VTB от 25.02.2020/окислен SRVGO повишават точката на омекване около 20°C . В същото време ΔSP след RTFOT теста намалява два пъти (от 8.5 до 4.2°C). Следователно количеството сяра, добавено към сместа Н-Oil VTB/окислен SRVGO, изглежда влияе върху повишаването на температурата на омекване и върху намаляването на нарастването на температурата на омекване след RTFOT теста. Данните в *таблица 15*

показват, че увеличаването на добавяне на сярата от 1 до 2.1% не само повишава точката на омекване, но също така увеличава точката на счупване по Fraass. Може да се предположи, че модификацията на H-Oil VTB чрез добавяне на друга по-мека маслена фракция може да подобри точката на омекване и вероятно точката на счупване по Fraass. Това предположение ще бъде обсъдено по-късно.

Качеството на H-Oil VTB очевидно се променя в зависимост от условията на реакцията, суровия нефт, преработван в рафинерията на ЛНБ, и нивото на постигнатата конверсия. *Фигура 13* илюстрира как реологичното свойство - специфичен вискозитет на H-Oil VTB и конверсията варират от пускане на хидрокрекинга на гудрон H-Oil.



Фиг.13 Вариация на специфичния вискозитет на H-Oil VTB и конверсията от пускане на хидрокрекинг на гудрон H-Oil в рафинерията на ЛНБ

Това предполага, че е необходим различен подход, когато се опитваме да увеличим дела на H-Oil VTB в крайния битумен продукт за пътни настилки, когато H-Oil VTB се получава при различни работни условия и различни конверсии. В търсене на правилния подход първоначално бяха характеризирани няколко проби от H-Oil VTB, проба от атмосферен остатък (SLO) от флуиден каталитичен крекинг (FCC), проба от SRVGO и получения чрез окисляването му в битумната инсталация на ЛНБ окислен SRVGO (*Таблица 16*). Пробите от H-Oil VTB са взети по различно време и при различни конверсии (между 74.1 и 86.7%). Трудно е да се намери някаква значима връзка между свойствата на пробите H-Oil VTB от *Таблица 16*. Освен това, за пробите H-Oil VTB от 06.02.2020 и 06.03.2020 разликата между две последователни измервания на точките на омекване, направени между период от две седмици, е по-ниска съответно с 6 и 16°C, докато повторемостта позволява разлика от 2°C. Това е илюстрация на сложното поведение на H-Oil VTB, което може да е резултат от прекъсване на молекулните взаимодействия по време на нагряване на съдовете, където се съхраняват пробите преди измерване на свойствата, и тяхното последващо охлаждане до температурата на околната среда по време на съхранение. Това повтарящо се нагряване и охлаждане може да е

причината за различните отчетени стойности за точката на омекване на пробите H-Oil VTB от 06.02.2020 и 06.03.2020. Проблемното от гледна точка на битума за пътни настилки свойство - точка на счупване по Fraass при пробите на H-Oil VTB от 25.02.2020 (-3°C) (*Таблица 15*) и тази от 14.05.2020 (-1°C) (*Таблица 16*) е по-високо от определената граница от -8°C за пътен битум. Както е видно от данните в *таблица 16*, добавянето на FCC SLO между 8 и 12% към H-Oil VTB леко подобри това свойство (-6 и -7°C), което все още беше извън определената граница.

Проба	VTB	VTB	VTB	VTB	VTB	VTB	FCC SLO	Окислен. SRVGO	SRVGO	VTB
Дата на проба	6.2.2020	13.2.2020	15.2.2020	6.3.2020	14.4.2020	7.5.2020	15.2.2020	7.5.2020	7.5.2020	14.5.20
Плътност при 15 °C (g/cm ³) Изпаряване (wt.%/°C) (HTSDASTM D-7169) НК (0.5%)	1.0456	1.0627	1.0687	1.0441	1.0609	1.070	1.115	1.0265	1.0182	1.0694
10%	350	349	382	400	442		242	380	386	
30%	529	527	528	540	530	510	332	511	518	520
50%	573	573	572	583	572	558	365	575	581	565
70%	604	604	603	614	603	592	391	620	626	596
90%	642	641	640	650	641	630	423	657	662	631
95%	697	698	695	705	697	691	475	708	711	684
95%	718	720	715	735	718	715	506	745	751	704
КК (99.5%)	819	847	800	852	830	852	583	868	870	
С ₅ асфалтени (wt.%)	30.2	32.2	35.1			33.9	11.1	36.2	20.4	
С ₇ асфалтени (wt.%)	18.4	22.1	24.7			21.4	4.8	24.9	12.3	
Сяра (wt.%)	1.8	0.9	1.6	1.65	1.345	1.116	0.347	3.85	3.01	
Специфичен вискозитет при 120°C (°E)	59.9	66.0	66.3	105.6	66.1	82.8	30.5*			65.6
Точка на омекване (°C)	43.0	43.9	54.4	65.8	53.0	43.5		50.4	29.5	51.6
Точка на счупване по Fraas (°C)										-1
Точка на счупване по Fraas (°C) (смес на 88% VTB/12%			-6	-6						
FCC SLO										
Точка на счупване по Fraas (°C) (смес на 92% VTB/8%	-13					-7				
FCC SLO ΔSP (°C)						17.6				
H-Oil конверсия (wt.%)	74.1	79	80.8	80.9	84.5	85.9				86.7

*Забележка: Вискозитетът на FCC SLO е кинематичен вискозитет в mm²/s и се измерва при 80°C.

Таблица 15. Свойства на проби H-Oil VTB. FCC атмосферен остатък (SLO), SRVGO и окислен SRVGO, използвани за приготвяне на смеси и тестването им като пътен асфалт

Най-добрият резултат от гледна точка на счупването по Fraass беше получен с пробата на H-Oil VTB (06.02.2020), смесена с 8% FCC SLO. Въпреки това, тази конкретна проба е взета от инсталация H-Oil, когато конверсията е била най-ниската (74,1%) измежду всички изследвани проби на H-Oil VTB от таблица 2. Тези данни предполагат, че увеличаването на конверсията на H-Oil влошава точката на счупване по Fraass на VTB. Добавянето на FCC SLO към H-Oil VTB изглежда леко подобрява критичната точка на счупване по Fraass.

Таблица 16 представя данни за точката на омекване, пенетрацията, точката на счупване по Fraass и ΔSP след RTFOT тест на смеси на H-Oil VTB от 07.05.2020 и FCC SLO без и с добавяне на 1.5% сяра. От данните в таблици 2 и 3 се вижда, че добавянето на FCC SLO към H-Oil VTB от 07.05.2020 повишава ΔSP след RTFOT тест. Добавянето на 4% FCC SLO повишава ΔSP с 2.6°C, докато 8% FCC SLO в сместа H-Oil VTB_07.05.2020-FCC SLO повишава ΔSP с 5.8°C. Тези данни предполагат, че FCC SLO влошава характеристиките на устойчивост на втвърдяванена H-Oil VTB. Тези констатации са в съответствие с наш по-ранен доклад⁸, че добавянето на FCC SLO към H-Oil VTB води до повишено образуване на кокс по време на окисляването на смес на H-Oil VTB с FCC SLO поради ускореното окисление. Добавянето на 1.5% сяра към смесите на 92% H-Oil VTB_07.05.2020/8% FCC SLO с OSRVGO изглежда подобрява характеристиките на устойчивост на втвърдяванена смесите и намалява ΔSP след RTFOT тест. Въпреки това, както се вижда от данните, добавянето на сяра потиска спадането, когато количеството H-Oil VTB/FCC SLO в сместа с OSRVGO е по-голямо. При концентрация на H-Oil VTB/FCC SLO под 25% добавянето на сяра няма ефект върху намаляването на ΔSP . Данните показват, че третирането със сяра повишава точката на омекване на смесите, които съдържат H-Oil VTB/FCC SLO. Тези данни потвърждават заключението, направено по-рано, че добавянето на сяра влияе върху повишаването на точката на омекване и намаляването на нарастването на точката на омекване след RTFOT теста. Те също така разкриват, че третирането със сяра няма ефект върху повишаването на точката на омекване и върху спадането на ΔSP след RTFOT теста. Всички изследвани проби в *Таблица 16* показват точка на счупване по Fraass доста под горната граница за спецификацията на битум за пътни настилки от -8°C. Въз основа на тези резултати може да се направи заключение, че модификацията на H-Oil VTB чрез добавяне на FCC SLO е в състояние да подобри точката на счупване по Fraass, когато H-Oil VTB/FCC SLO се смеси с OSRVGO и отговаря на спецификацията за максимум -8 °C точка на счупване по Fraass. Докато FCC SLO може да подобри точката на счупване по Fraass, съдържанието

му в битумната смес забранява постигането на друга спецификация за пътен битум за загуба на маса не по-висока от 0.5% (*фиг. 17*). Данните на *фиг. 17* показват, че съдържанието на FCC SLO в битумната смес трябва да бъде по-малко от 1%, за да съответства на границата на спецификацията от по-малко от 0.5% загуба на маса. Модификацията на сместа H-Oil VTB - OSRVGO чрез добавяне на FCC SLO подобрява точката на счупване по Fraass, но влошава устойчивост на втвърдяване и загубата на маса. Третирането със сяра подобрява устойчивост на втвърдяване и колкото по-високо е съдържанието на H-Oil VTB в сместа, толкова по-голямо е подобрението на устойчивост на втвърдяване. За съжаление, въпреки подобряването на точката на счупване по Fraass и съответствието с нейната спецификация за пътен битум, влошаването на устойчивост на втвърдяване (ΔSP) е по-голямо, отколкото третирането със сяра може да подобри, за да отговаря на спецификацията на $\Delta SP < 9^{\circ}C$, когато се добави FCC SLO към пътния битум.

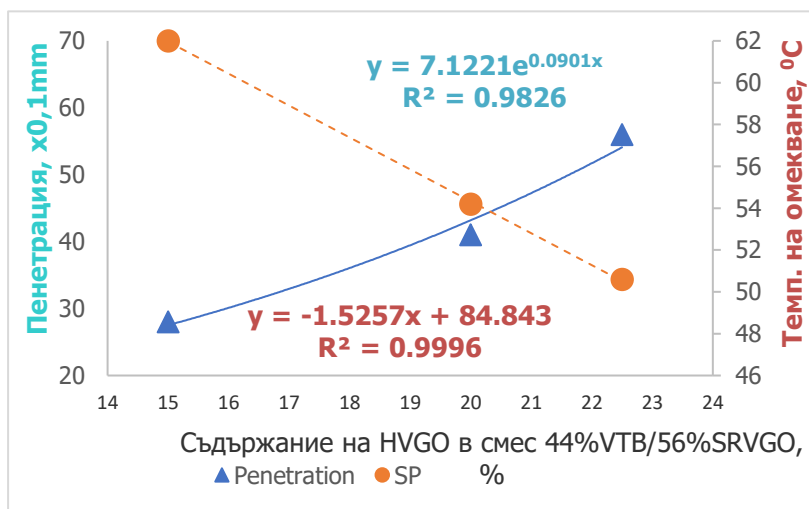
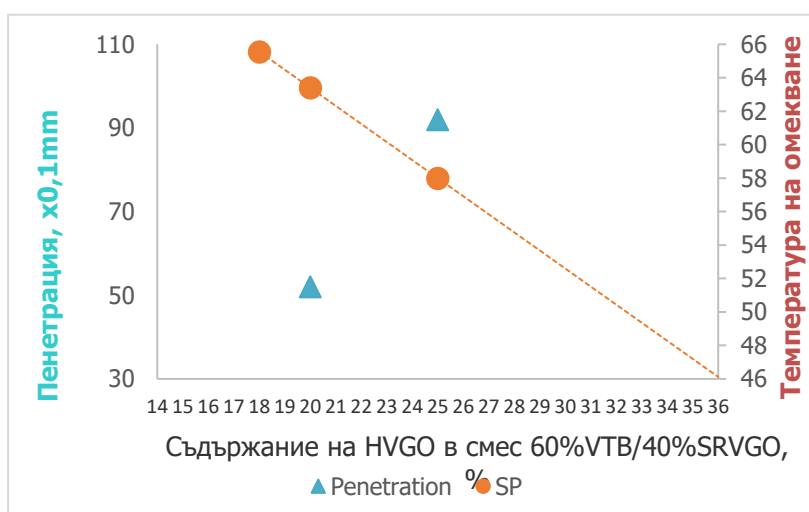
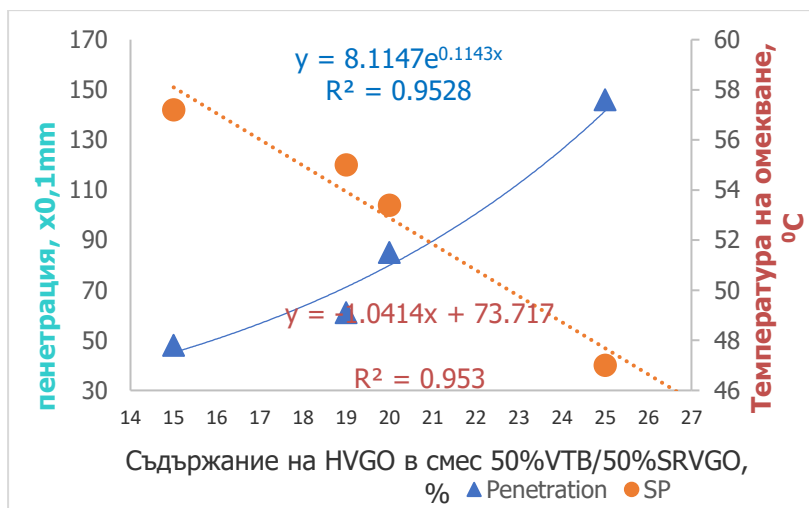
Но на смес	Смеси на H-Oil VTB_07.05.2020 и FCC SLO	Точка на омекване (°C)	Пенетрация	Точка на счупване по Fraas (°C)	ASP след RTFOT тест (°C)	Δ (ΔSP без сяра — ΔSP със сяра) (°C)
Смес 1	92% H-Oil VTB_07.05.2020 / 8% FCC SLO 15.02.2020	39.4	134	-12	23.4	
Смес 2	25% Смес 1 / 75% OS-RVR 07.05.2020	47.4	68	-15	12.0	
Смес 3	50% Смес 1 / 50% OS-RVR 07.05.2020	44.0	91	-14	19.6	
Смес 4	75% Смес 1 / 25% OS-RVR 07.05.2020	39.6	117	-13	22.2	
Смес 5	92% H-Oil VTB_07.05.2020 / 8% FCC SLO 15.02.2020 + 1.5% сяра	45.6	148	-13	9.4	14.0
Смес 6	25% Смес 1 / 75% OS-RVR_07.05.2020 + 1.5% сяра	49.6	57	-15	11.8	0.2
Смес 7	50% Смес 1 / 50% OS-RVR 07.05.2020 + 1.5% сяра	47.2	64	-15	12.8	6.8
Смес 8	75% Смес 1 / 25% OS-RVR_07.05.2020 + 1.5% сяра	44.8	86	-13	13.6	8.6
Смес 9	96% H-Oil VTB_07.05.2020 / 4% FCC SLO 15.02.2020	44.6	76	-10	20.2	
Смес 10	25% Смес 9 / 75% OS-RVR 07.05.2020	48.8	78	-14	11.1	
Смес 11	50% Смес 9 / 50% OS-RVR_07.05.2020	46.2	74	-14	18.4	
Смес 12	75% Смес 9 / 25% OS-RVR 07.05.2020	42.6	78	-18	22.2	

Таблица 16. Точка на омекване, пенетрация, точка на счупване по Fraass и ΔSP след RTFOT тест на смеси от H-Oil VTB, FCC SLO и сяра

IV.3. Лабораторно и промишлено изследване на производството на пътен битум от смеси на прякодестилатен и хидрокрекиран гудрон в различни съотношения

Резултати и обсъждане

Експлоатацията на хидрокрекинга на гудрон с кипящ слой H-Oil при по-тежки условия и преработката на SRVGO с по-висок вискозитет води до производството на H-Oil VTB, който се характеризира с висока плътност, високо съдържание на въглерод по Конрадсон и висока твърдост (висока точка на омекване и точка на счупване по Fraass и ниска пенетрация. Разбираемо е, че H-Oil VTB с точка на омекване 116°C, получена по време на преработката на суровинна смес 41%Уралс/34.5%Киркук/1/24.5%Ел Бури е невъзможно е да се смеси със SRVGO в по-голяма пропорция и да отговаря на спецификацията за точка на омекване на пътния асфалт между 46 и 54°C. Подсичането на HVGO е практикувано в хидрокрекинг H-Oil на ЛНБ, за да се остави тежката част на HVGO във VTB и да стане по-мек. По този начин обаче добивът на VTB става по-висок, което е неблагоприятно за икономиката на нефтопреработката. За да се избегне увеличаването на добива на H-Oil VTB, когато VTB е достатъчно твърд, може да се практикува смесването му с HVGO. *Фигура 20* представя графики, илюстриращи ефекта от добавянето на H-Oil HVGO към смесите на SRVGO/H-Oil VTB върху твърдостта на смесите. От тези данни се вижда, че смеси 60%VTB/40%SRVGO и 50%VTB/50%SRVGO не могат да са едновременно в съответствие с определените граници за точка на омекване (46-54°C) и пенетрация (50-70x0,1мм). Само смес 44%VTB/56%SRVGO, разрежена с 22.5% HVGO, отговаря на границите на спецификацията за точка на омекване и пенетрация. Данните в *таблица 17* показват, че определените граници на характеристиките за пътен битум клас 50/70 на сместа, посочена по-горе (34.1% VTB_17.12.20/43.4% SRVGO/22.5%HVGO), са постигнати. Следователно дори от най-твърдият H-Oil VTB с точка на омекване 116°C след разреждане с HVGO и смесване с 43.4% SRVGO може да се произведе годен за продажба пътен битум.



Фиг. 20. Ефект от добавянето на H-Oil HVGO към смесите SRVGO/H-Oil VTB върху твърдостта на смесите

Индекс	Определени граници за пътен асфалт	34.1% VTB_17.12.20/43.4% SRVGO/22.5%HVGO
Пенетрация при 25°C/БДС EN 1426, 0.1 мм	50-70	56
Температура на омекване (пръстен и топче)/БДС EN 1427 (°C)	46-54	50.6
Точка на счупване по Fraass (°C)	макс. - 8	-9
Устойчивост на втвърдяване при 163°C/БДС EN 12607-1		
Промяна на масата, % (м/м)	макс. 0.5	-0.1
Задържано проникване, % (м/м)	макс. 50	98
Увеличаване на точката на омекване – Тежки условия 1 (°C)	макс. 9	9.0

Таблица 17. Характеристики на лабораторно приготвена смес 34.1% VTB_17.12.20/43.4% SRVGO/22.5%HVGO

Различни разредители (първични и вторични дестилати), намаляващи твърдостта на H-Oil VTB, бяха изследвани за техния ефект върху устойчивостта на втвърдяване (окислително стареене), както е показано на *Фиг. 20*. За газьоли (тежък атмосферен остатък (HCO) и атмосферни остатъци (SLO)) от каталитичен крекинг (FCC) се установи, че значително увеличават устойчивост на втвърдяване, изразено чрез увеличаване на температурата на омекване преди и след теста за устойчивост на втвърдяване при 163°C. Констатира се, че прякодестилатният вакуумният газьол (SRVGO) и H-Oil VGO не влияят върху устойчивост на втвърдяване. Следователно FCC газьоли не трябва да се използват като разредители за намаляване на твърдостта на H-Oil VTB поради това, че те ускоряват устойчивост на втвърдяване на битума за пътни настилки.

Таблица 18 представя резултатите от третирането с търговски антиоксиданти на смеси от H-Oil VTB/SRVGO/HVGO (FCC HCO) върху устойчивостта на втвърдяване на смесите. От тези данни се вижда, че ефектът от третирането на изследваните смеси с

търговските антиоксиданти е в границите на несигурността на измерванията на устойчивостта на втвърдяване съгласно стандарт БДС EN 12607. Следователно може да се направи извод че търговските антиоксиданти не са в състояние да забавят устойчивост на втвърдяване на битум за пътни настилки, който съдържа H-Oil VTB, H-Oil HVGO, FCC HCO и SRVGO.

Свойство	Определени граници за пътен асфалт	Смес 1 (45/45% VTB/SRVG O_171220+1 0% HVGO)	Смес 1 + 0.1% LICOM ONT	Смес 1 + 0.1% HOSTAN OX P-EPQP	Смес 1 + 0.1% HOST AVIN 3050	Смес 2 (37,5/37,5% VTB/SRVGO _171220 + 25 % HVGO)	Смес 2 + 0,1% HOSTA NOX P-EPQP	Смес 3 (45/45% VTB/SRVGO _171220+10 % FCCHCO)	Смес 3 + 0,1% HOSTANO X P-EPQP
Пенетрация при 25°C/БДС EN 1426, 0,1 мм	50-70	44	43	44	46	139	133	50	47
Температура на омекване (пръстен и топче)/БДС EN 1427 (°C)	46-54	64,0	65,6	65,0	65,2	47,8	45,2	47,6	48,2
Устойчивост на втвърдяване при 163°C/БДС EN 12607-1									
Промяна на масата, % (м/м)	макс. 0,5	-0,90	-0,87	-0,99	-0,95	0,22	0,09	-3,90	-3,95
Запазена пенетрация, % (м/м)	мин. 50	89	84	86	80	96	95	48	49
Увеличаване на температурата на омекване (°C)	макс. 9	8,2	6,4	6,0	6,5	5,6	8,6	27,6	26,7

Таблица 18. Влияние на третирането с търговски антиоксиданти на смеси от H-Oil VTB/SRVGO/HVGO (FCC HCO) върху устойчивостта на втвърдяване на смесите

Нашите предишни обследвания показаха, че чрез третиране със сяра устойчивост на втвърдяване на битум за пътни настилки, съдържащ H-Oil VTB, може да бъде забавено. Въз основа на тези констатации бяха извършени експерименти с третиране на две смеси:

55.2% VTB_19.02.2021/36.8% SRVGO/8% HVGO-смес 1;

и 50% VTB_19.02.2021/23% окислен SRVGO/27% HVGO – смес 2

с течна сяра при 140°C. Таблица 19 обобщава ефекта от третирането със сяра върху устойчивост на втвърдяване на смеси 1 и 2, посочени по-горе. Тук си струва да се спомене, че смес 1 беше разбъркана ръчно при смесването със сяра, а мензурата със смес 1 беше поставена в сушилня при 140°C, докато смес 2 се разбъркваше автоматично при 140°C в продължение на два часа и разбъркването се извършваше в нагревател за колби. Това предполага, че процесът на третиране със сяра трябва да се извършва с много добро разбъркване, за да се осигури добър контакт между битумната смес за пътни настилки и самата сяра. В наши по-ранни изследвания беше забелязано, че когато третирането със сяра увеличава точката на омекване на битумната смес за пътни настилки, се регистрира забавяне на устойчивост на втвърдяване. Същото се наблюдава по време на третирането със сяра на смес 2, нейната точка на омекване се повишава със 7.6°C. Може да се предположи, че сярата е свързана с тези реактивни центрове на битумната смес, които могат да реагират с кислорода в процеса на окислително стареене. По този начин се получава намаляване на потенциалните активни центрове, податливи на устойчивост на втвърдяване в битумната смес, когато тя е била третирана със сяра. Ето защо тестът за устойчивост на втвърдяване на третираната със сяра битумна смес показва по-висока устойчивост на втвърдяване. Разбира се, третирането със сяра трябва да се извърши, като се осигури достатъчно добро разбъркване и достатъчно време за реакция на сярата с битумната смес. Сериозен негативен аспект на процеса на третиране на битумната смес със сяра е отделянето на H₂S, за който е известно, че е отровен и неговото отделяне трябва да се извършва с достатъчно внимание. По време на третирането със сяра на битумна смес 2 повече от 180 ppm H₂S бяха открити във въздуха около нагревателя за колби. Концентрация на H₂S по-висока от 500 ppm се счита за смъртоносна.

	55.2% VTB_19.02.2021/36.8% SRVGO/8% HVGO-Смес 1		50% VTB_19.02.2021/23% окислен SRVGO/27% HVGO – Смес 2	
Свойство/метод	без сяра	с 1,5% S	без сяра	с 1,5% S
Пенетрация при 25°C/БДС EN 1426, 0,1 мм	42	73	61	74
Температура на омекване (пръстен и топче)/БДС EN 1427 (°C)	48	48.6	46.6	54.2
Устойчивост на втвърдяване при 163°C/БДС EN 12607-1				
Промяна на масата, % (м/м)	0	0.02	-0.34	-0.34
Запазена пенетрация, % (м/м)	95	55	100	68
Увеличаване на температурата на омекване (°C)	8.6	7.4	15.8	5.2
Точка на счупване по Fraass (°C)	-7	-4	-7	-5

Таблица 19. Свойства на битумни смеси за пътни настилки с и без третиране с 1.5 wt.% сяра на битумната смес

Като се има предвид неблагоприятното въздействие на H₂S върху човешкото здраве, беше потърсен друг начин за инхибиране на устойчивост на втвърдяване на битумни смеси, които съдържат H-Oil VTB. Грей и Маккафри отчитат в своето проучване, че 1-метилнафталинът намалява конверсията при термичен крекинг, което предполага, че радикали от крекинг на остатъка ще извлекат водород от 1-метилнафталин, давайки относително стабилни бензилови радикали. Имайки предвид, че процесът на окисление, подобно на термичния крекинг, представлява верижен радикален процес, ние решихме да тестваме способността на 1-метилнафталин да инхибира процеса на окисляване на битумна смес, съдържаща H-Oil VTB. За тази цел към H-Oil VTB, съдържащ смес VTB (45.5%)/HVGO(24.5%)/SRVGO(30%) – смес 3, бяха добавени 5 wt.% 1-метилнафтален и обозначени като смес 4. Двете смеси 3 и 4 се окисляваха при 220°C и скорост на въздуха 60 Nl/kg в продължение на 10 ч., като се анализираше точката на омекване на окисления продукт на всеки два часа. Резултатите от експериментите за окисляване са обобщени в *Таблица 20*. Данните в *Таблица 20* показват, че вместо очакваното инхибиране на окисляването на Смес 4, добавянето на 5 wt.% 1-метилнафтален ускорява скоростта на окисление с коефициент от 2.8. Увеличената скорост на окисление с добавянето на 5 wt.% 1-метилнафтален вероятно се дължи на по-ниския вискозитет и по-ниската точка на омекване на смес 4, което осигурява по-голям достъп на кислород от въздуха до молекулите на битума. За да се тества това предположение, 20% HVGO бяха добавени към смес 3 и новата смес беше обозначена като смес 5 с точка на омекване 24.6. Резултатите от окисляването на смес 5 също са обобщени в *таблица 20*. Те показват, че смес 5 с най-ниската температура на омекване показва по-висока степен на окисление. Наистина, температурата на омекване на битумната смес е свързана със скоростта на окисление, изразена чрез кинетична константа от първи ред (*Таблица 20*). Това предполага, че по-ниският вискозитет (по-ниска температура на омекване) на битумната смес (вискозитетът корелира с температурата на омекване) допринася за по-висока степен на окисление. Следователно може да се заключи, че приготвянето на битумни смеси, съдържащи H-Oil VTB, което дава смеси с по-висока температура на омекване (по-висок вискозитет), но отговарящи на определените граници 46-54°C, може да забави процеса на окислително стареене. Точката на омекване на VTB, който се смесва със SRVGO, може да се контролира чрез добавяне на различно количество HVGO, за което е известно, че е линейна функция на съдържанието на HVGO.

	VTB (45.5%)/HVGO(24.5%)/ SRVGO(30%) – Смес 3	VTB (45.5%)/HVGO(24.5%)/ SRVGO(30%)+5%1метил нафталин – Смес 4	VTB (45.5%)/HVGO(24.5%)/ SRVGO(30%)+20% HVGO – Смес 5
Време на реакция (h)	Точка на омекване (°C)	Точка на омекване (°C)	Точка на омекване (°C)
0	36.4	26.8	24.6
2	37.8	28.9	30.7
4	39.4	35.3	37.5
6	41.6	42.9	45.3
8	44.3	48.8	52.4
10	48.2	52.5	58.3
Тип суровина	59%Уралс/38%Киркук/3%Сибирски	59%Уралс/38%Киркук/3%Сибирски	59%Уралс/38%Киркук/3%Сибирски
H-Oil конверсия (%)	86.3	86.3	86.3
Кинетична константа от първи ред (h ⁻¹)	0.0253	0.0709	0.093
R ²	0.9673	0.9769	0.9794

Таблица 20. Данни за промяна на точката на омекване за лабораторни експерименти на окисление с три смеси при реакционна температура от 220°C и 60 NI/kg скорост на въздух

IV.4 Повишаване влагането на нефтен остатък от хидрокрекинг на гудрон в производството на пътен и строителен битум

Резултати и обсъждане

Експерименталната част предвиждаше блендиране на SRVGO и VTB в съотношения: 100:0, 75:25, 65:35 и 50:50. Поради не големият обем от предходни експериментални данни с точно това съотношение на нефтените суровини, окислителният процес бе зададен със следните параметри: 60 Nm³/h въздух и 3ч, 6ч и 9ч окисление. Получените резултатите не бяха никак добри, поради физико-химичните свойства на двата вида нефт използвани към момента. След направени корекции за повишаване на количеството въздух на 90 Nm³/h и увеличаване времето на окисление до 15 часа, получихме данните описани по-долу. Считаме за сериозен успех, че две от блендите показаха стандартизирани резултати – едната с 25%-тно съдържание на VTB, а другата с 35%-тно съдържание на VTB.

- **SRVGO 100%**

№	Показатели	Дименсия	Норма		Проба 6 часа	Проба 9 часа	Проба 12 часа	Проба 13,5 часа	Проба 15 часа
			Min	Max					
1	Пенетрация при 25 °С	0,1 mm	50	70	250	200	95	91	85
2	Температура на омекване по метода „пръстен-топче”	°С	46,0	54,0	39	42	48	49	50
Устойчивост на втвърдяване при 163°С									
4	Запазена пенетрация	% mm/mm	50	-	61%	53%	76%		54%
5	Пошиване на температурата на омекване по метода „пръстен-топче“	°С	-	9	5	6	4		23

Таблица 21 Резултати от лабораторните анализи, съпоставени с нормите по стандарт

- Забелязва се сравнително добра стабилност и устойчивост на резултатите без огромни флукутации в получените резултати, с изключение на температурата на омекване при 15 час окисление след RTFOT. Резултатът не е изключено да се дължи на аномалия в получените резултати.

- От получените резултати е видно, че съотношението на тези две нефтени суровини предоставя тежки нефтени остатъци от първичен и вторичен производ с ниска плътност и ниски температури на кипене. Това до някъде може да бъде контролирано и регулирано с повишаване края на кипене на двата остатъка, но генерално не може да се избяга от физико-химичните свойства на двете нефтени суровини.

- От получените резултати е видно, че дори 15 часа окисление и 90 Nm³/h въздух не са достатъчни за получаване на стандартизиран продукт. Вероятно бихме могли да получим продукт по стандарт след 18-19 часа окисление при същите параметри или след повишаване на количеството въздух за сметката на времето на окисление.

- Необходимо е да се направи допълнителен икономически анализ за съотношението въздух / време на окисление, за да се извлекат максимални ползи и да се направят необходимите корекции по технологичният режим.

- **SRVGO 75%/VTB 25%**

№	Показатели	Дименсия	Норма		Проба 6 часа	Проба 9 часа	Проба 12 часа	Проба 13,5 часа	Проба 15 часа
			Min	Max					
1	Пенетрация при 25 °С	0,1 mm	50	70	225	170	115	88	65
2	Температура на омекване по метода „пръстен-топче”	°С	46,0	54,0	39	45	48	49	52
Устойчивост на втвърдяване при 163°С									
4	Запазена пенетрация	% mm/mm	50	-		59%	61%		85%
5	Пошиване на температурата на омекване по метода „пръстен-топче“	°С	-	9		5	5		7

Таблица 22 Резултати от лабораторните анализи, съпоставени с нормите по стандарт

- От получените резултати е видно, че имаме стандартизиран продукт съгласно БДС EN 12591:2009/NA:2017/Поправка 1:2017 Битумни и битумни свързващи материали. Технически изисквания за категория пътни битуми. Национално приложение (NA) при 15 часа окисление.

- Забелязва се тенденциозна стабилност на показателя температура на омекване по метода „Пръстен – топче“ след устойчивост на втвърдяване. Този показател е бил един от проблемните в нашият екип през годините на експерименти с тежки нефтени остатъци.

- В бъдеще би могло да се пораби върху повишаване на количеството въздух и респективно съкращаване времето за окисление. Този експеримент е неразривно свързан с последващ икономически анализ за съотношението количество въздух / време на окисление, от където може да се направят изводи кой от двата показателя е по-икономически изгоден за Производителя. Анализът трябва да включва и възможностите за получаване на суровина, при евентуално повишаване на натоварването на инсталацията.

- **SRVGO 65%/VTB 35%**

№	Показатели	Дименсия	Норма		Проба 9 часа	Проба 12 часа	Проба 13,5 часа	Проба 15 часа
			Min	Max				
1	Пенетрация при 25 °С	0,1 mm	50	70	170	118	76	63
2	Температура на омекване по метода „пръстен-топче”	°С	46,0	54,0	43	49	52	55
Устойчивост на втвърдяване при 163°С								
4	Запазена пенетрация	% mm/mm	50	-	56%	59%	75%	73%
5	Пошиване на температурата на омекване по метода „пръстен-топче“	°С	-	9	6	6	7	7

Таблица 23 Резултати от лабораторните анализи, съпоставени с нормите по стандарт

- При следващият анализ, повишихме с още 10% съдържанието на VTB в суровината за получаване на стоков битум. Тук също получихме един стандартизиран резултат, който условно приехме, че е в следствие на 13,5 часа окисление при предварително зададените параметри. Реално обаче пенетрацията е със 7 единици над максималната граница по стандарт. Имайки предвид, че тези 7 единици, реално отговарят на 0,7 мм пронкване на иглата в битум пробата, заявяваме, че този резултат е в рамките на допустима грешка при експеримента и/или може много лесно да се коригира в непрекъсваем режим на работа с няколко минути повече окисление. Също така нямаме основание за притеснение, че другият основен показател – Температура на омекване по метода „Пръстен – топче“ ще се измени рязко. При тези параметри, той е 52⁰C, а следващият регистриран резултат е при 15 часа окисление и той е 550C при максимално допустима горна граница 540C.

- Отново се забелязва една добра стабилност при показателя Температура на омекване по метода „Пръстен – топче“ след RTFOT. Както по-горе писах, този показател е бил проблемен в до сегашните експерименти провеждани с окисление на тежки нефтени остатъци.

- Влагането на 35% тежък нефтен остатък от вторичен произход в производството на пътен битум и получаването на стандартизиран продукт е сериозен успех в това проучване.

- **SRVGO 50%/VTB 50%**

№	Показатели	Дименсия	Норма		Проба 9 часа	Проба 12 часа	Проба 13,5 часа	Проба 15 часа
			Min	Max				
1	Пенетрация при 25 °С	0,1 mm	50	70	152	76		51
2	Температура на омекване по метода „пръстен-топче”	°С	46,0	54,0	46	53		62
Устойчивост на втвърдяване при 163°С								
4	Запазена пенетрация	% mm/mm	50	-	53%	66%		69%
5	Пошиване на температурата на омекване по метода „пръстен-топче“	°С	-	9	12	13		11

Таблица 24 Резултати от лабораторните анализи, съпоставени с нормите по стандарт

- При последният експеримент, вложихме 50% нефтен остатък от вторичен произход. Това обаче само потвърди предходните ни изследвания, че повишавайки съдържанието на VTB в суровината, влошаваме показателя температура на омекване след RTFOT.

- Положителното от този експеримент, е че наблюдаваме стабилни показатели спрямо един друг и спрямо експериментите с по-ниско съдържание на VTB. Предварително не сме имали големи очаквания за стандартизиран продукт от тази бленда. Целта му е била сравнителен анализ с останалите бленди и извеждане на заключения и изводи за изменението на показателите и влошаването на резултатите в следствие на повишаването на VTB в суровината.

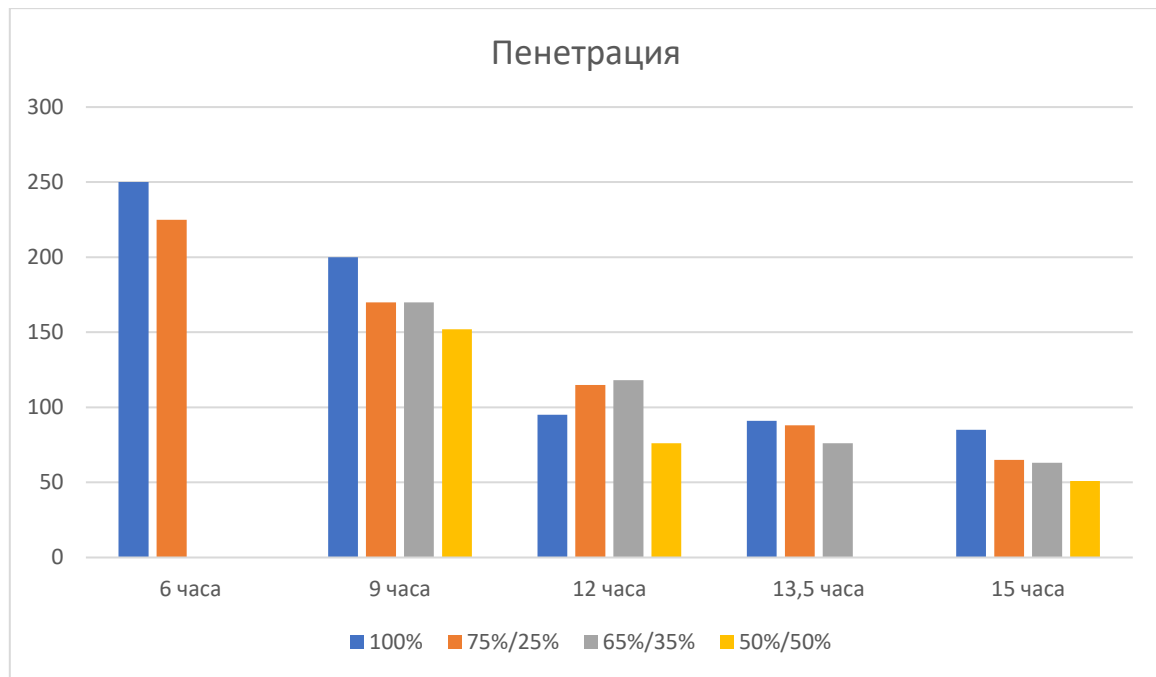
- За пореден път се потвърждава едно наше заключение от предишни експерименти, че единствено с помощта на присадки, можем да влагаме по-голямо количество VTB в суровината за получаване на битум. Все още не сме открили точната добавка, която да повлияе положително на този процес, но предстоят бъдещи експерименти в тази област.

- По време на почистването на реактора след окислението на блендата 50/50 се забелязва повишено съдържание на коксови отлагания по стените на реактора. Ако в лабораторията разглобяването и почистването на апаратите е доста по-лесно, то в промишлени условия, това е огромно предизвикателство пред ръководителите на инсталацията и ремонтните бригади, които почистват оборудването и трябва да бъде отчетено при влагане на по-голямо количество VTB.

- **Анализ на съотношението на показателите на стоковият битум при различните бленди:**

ПЕНЕТРАЦИЯ					
	6 часа	9 часа	12 часа	13,5 часа	15 часа
100% SRVGO	250	200	95	91	85
75%/25% SRVGO/VTB	225	170	115	88	65
65%/35% SRVGO/VTB		170	118	76	63
50%/50% SRVGO/VTB		152	76		51

Таблица 25 Сравнение между показателя пенетрация на различните бленди



Фиг. 39 Сравнителна графика между показателя пенетрация на различните бленди

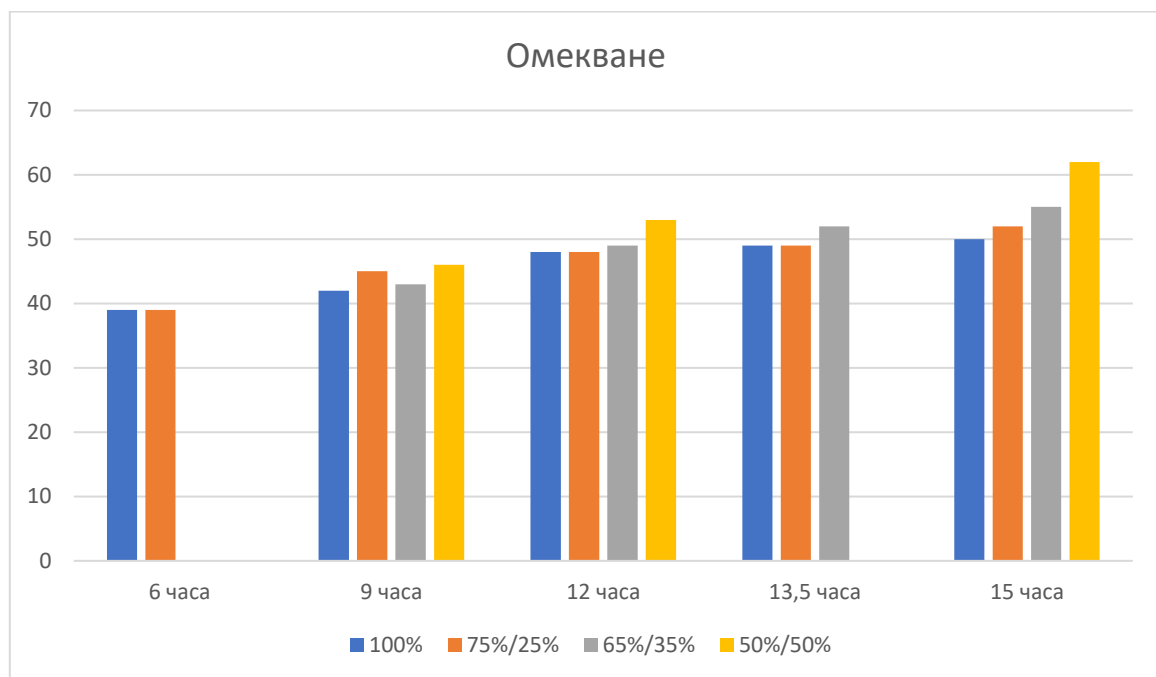
С помощта на тази сравнителна графика можем лесно да установим зависимостите на показателя пенетрация между отделните проби. Можем и да открием резултати, които не следват тенденцията. Един от тях е резултатът за пенетрация при 12 часа окисление на 100% SRVGO. Сравнявайки го с другите резултати за 12 часа окисление е видно, че полученият резултат е по-скоро грешен. Реалният резултат би трябвало да е доста по-висок с около 50 единици.

Друг резултат, който не следва тенденцията е при 12 часа окисление на блендата 75%/25%. Полученият резултат отново би трябвало да е по-висок с около 20 единици.

Положителни резултати виждаме при 13,5 часа окисление и 15 часа окисление. При тези проби има ясно изразена тенденция в получените резултати. Въпреки липсващият анализ на 50%/50% бленда при 13,5 часа, поглеждайки резултатите на тази бленда при 12 часа и при 15 часа, смело можем да заявим, че резултатът от този анализ би бил в линията на тенденцията.

ОМЕКВАНЕ					
	6 часа	9 часа	12 часа	13,5 часа	15 часа
100% SRVGO	39	42	48	49	50
75%/25% SRVGO/VTB	39	45	48	49	52
65%/35% SRVGO/VTB		43	49	52	55
50%/50% SRVGO/VTB		46	53		62

Таблица 26 Сравнение между показателя омекване на различните бленди



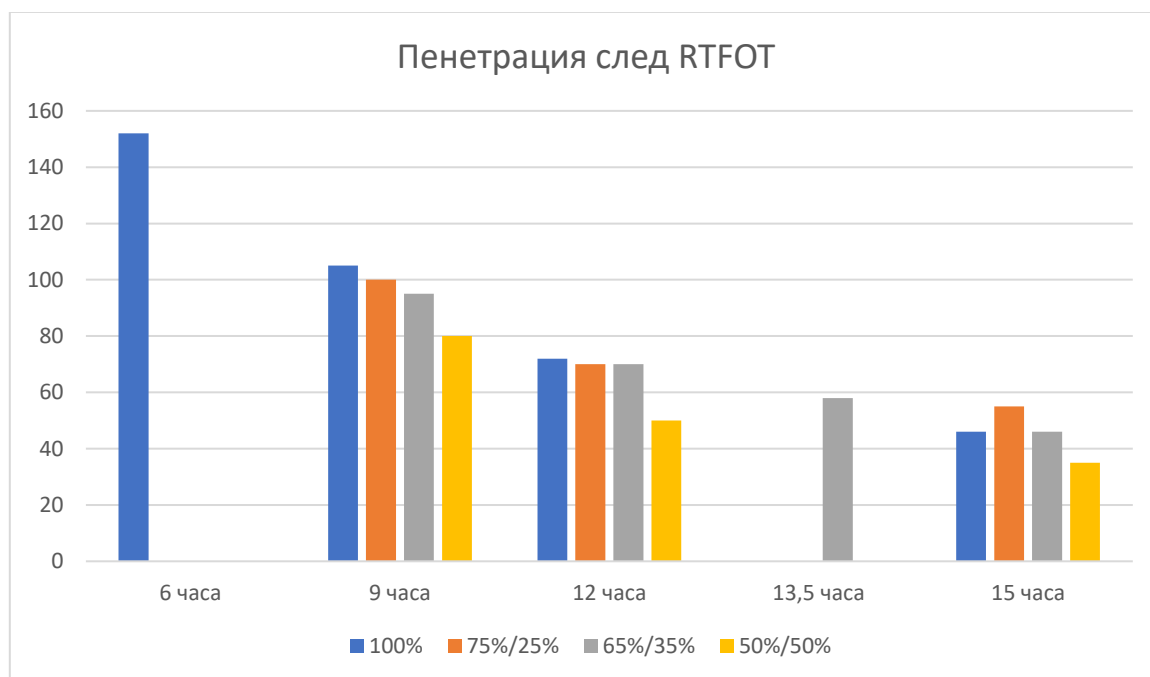
Фиг. 40 Сравнителна графика между показателя омекване на различните бленди

С помощта на тази сравнителна графика можем лесно да установим зависимостите на показателя омекване между отделните проби. Тук откриваме само един несъответстващ на заложените тенденции резултат. Това е при 9 часа окисление на бленда 75%/25%. Резултат с 2-3 единици по-нисък би следвал тенденцията. Това попада в техническата грешка по време на метода „Пръстен – топче“.

Останалите резултати ясно очертават тенденция и могат да послужат за предвиждане на резултати в бъдещи разработки.

ПЕНЕТРАЦИЯ СЛЕД RTFOT					
	6 часа	9 часа	12 часа	13,5 часа	15 часа
100% SRVGO	152	105	72		46
75%/25% SRVGO/VTB		100	70		55
65%/35% SRVGO/VTB		95	70	58	46
50%/50% SRVGO/VTB		80	50		35

Таблица 27 Сравнение между показателя пенетрация след RTFOT на различните бленди



Фиг. 41 Сравнителна графика между показателя пенетрация след RTFOT на различните бленди

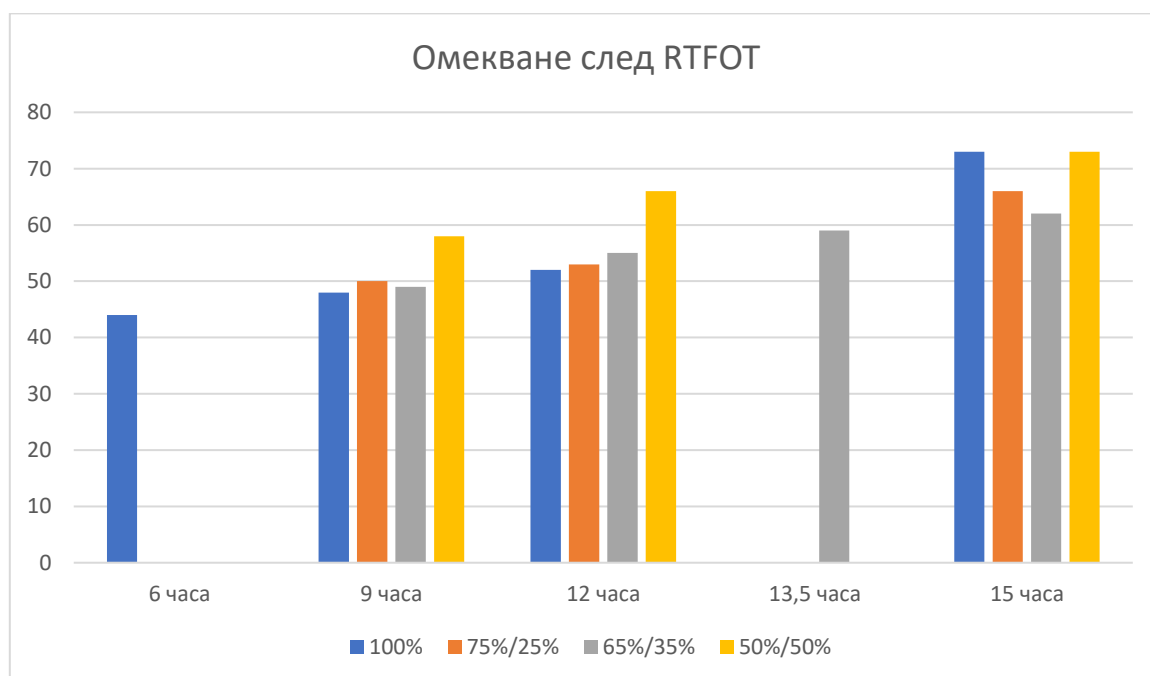
В тази сравнителна графика впечатление прави единствено един резултат, който не следва тенденцията на всички останали. Това е резултатът при 15 часа окисление на

100% SRVGO. Този резултат вече бе забелязан като несъответстващ в по-горните графики и таблици.

Всички останали резултати следват една линия на тенденция и това говори за качеството на получените резултати от анализа.

ОМЕКВАНЕ СЛЕД RTFOT					
	6 часа	9 часа	12 часа	13,5 часа	15 часа
100% SRVGO	44	48	52		73
75%/25% SRVGO/VTB		50	53		59
65%/35% SRVGO/VTB		49	55	59	62
50%/50% SRVGO/VTB		58	66		73

Таблица 28 Сравнение между показателя омекване след RTFOT на различните бленди



Фиг. 42 Сравнителна графика между показателя омекване след RTFOT на различните бленди

В тази сравнителна графика впечатление прави единствено един резултат, който не следва тенденцията на всички останали. Това е резултатът при 15 часа окисление на 100% SRVGO. Този резултат вече бе забелязан като несъответстващ в по-горните графики и таблици.

Всички останали резултати следват една линия на тенденция и това говори за качеството на получените резултати от анализа.

III. ИЗВОДИ

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

1. Първоначалните изисквания на спецификацията за битум за пътна настилка са свързани с твърдост. Трябва да се спомене, че в съответствие с данните за FT-IR, втвърдяването по време на окисление с въздух и на SRVGO, и на VTB, не е причинено от увеличение в кислород-съдържащите съединения. За да ги удовлетвори и същевременно да увеличи до максимум количеството на потока на VTB с ниска стойност в производството на битум, ние открихме оптимално решение. Подготовката на битум би трябвало да се извърши чрез смесване на SRVGO окислен с въздух с VTB, не-окислен с въздух, тъй като последният разкрива по-голяма податливост на втвърдяване и следователно влошаване в качеството “Устойчивост на втвърдяване при 163⁰C – увеличение в температурата на омекване по метода пръстен - топче” на блендовете. Следователно, за увеличаване дела на VTB в битумните блендове допълнително, се оценяват различни подходи за подобряване характеристиките на битума. HVGO (тежък вакуумен газбол) от хидрокрекинг на вакуумен остатък, шлам от FCC (флуидизиран каталитичен крекинг), асфалтенова фракция от деасфалтизация на разтворител, антиоксидантът не може да инхибира увеличаването на температурата на омекване по метода пръстен – топче след устойчивост на втвърдяване при 163⁰C. Един леко положителен резултат се приписва на добавяне на SRVGO, но дори това, че то не може да понижи увеличението на температурата на омекване на VTB до под стойността, изисквана от спецификацията от 9⁰C. Най-значителното инхибиране на увеличението на VTB температура на омекване след втвърдяване може да даде и атактичен полипропилен (aPP) като 8 % е способно да получи 5,4⁰C и елементарна сяра – 6⁰C при само 0,23 % допълнително свързана сяра.

2. По време на H-Oil хидрокрекинг на гудрон с кипящ слой реологичните свойства на неконвертирания хидрокрекиран гудрон (H-Oil VTB) варират в зависимост от условията на протичане на реакцията и полученото в резултат на това ниво на

конверсия. При по-ниски конверсии H-Oil VTB се характеризира с нисък вискозитет, докато при високи конверсии се отличава с висок вискозитет, висока точка на омекване, ниско пенетрация и висока точка на счупване по Fraass. Добавянето на FCC SLO към H-Oil VTB намалява точката на счупване по Fraass, но увеличава ΔSP след RTFOT тест (влошава устойчивост на втвърдяване) и увеличава загубата на маса. Добавянето на сяра в количество от 1.5% към смесите H-Oil VTB-FCC SLO-окислен SRVGO намалява скоростта на устойчивост на втвърдяване (ΔSP след RTFOT тест) и повишава точката на омекване на третираните битумни смеси поради увеличаване на съдържанието на C7 асфалтени. Ефектът от добавянето на сяра към битумните смеси върху намаляването на скоростта на устойчивост на втвърдяване и увеличаването на точката на омекване линейно намалява с увеличаване съдържанието на OSRVGO в сместа на пътния битум.

3. Обобщение на резултатите с търговското производство на битум за пътни настилки с включването на H-Oil VTB показва, че дялът на SRVGO в битумната смес може да бъде намален от 82 на 76% за сметка на H-Oil VTB/HVGO, когато се използва неокислен SRVGO. Използването на търговски антиоксидантни добавки не може да инхибира процеса на окислително стареене на битумната смес, съдържаща H-Oil VTB. Смесването на битумни смеси с газьоли (НСО и атмосферен остатък) от каталитичен крекинг ускорява окислителното стареене. Прякодестилатен вакуумен газьол и тежък вакуумен газьол от H-Oil, добавени към битумната смес, не ускоряват окислителното стареене. Третирането със сяра на битумни смеси, съдържащи H-oil VTB/HVGO, забавя процеса на окислително стареене, ако се извършва при добро разбъркване и температура 140°C за 2 ч. За съжаление, третирането на битум със сяра е придружено от изпускане на H₂S, което изисква специални грижи за безопасно отделяне. Битумните смеси, съдържащи H-Oil VTB и имащи по-ниски температури на омекване, се окисляват по-лесно. Връзката на кинетичната константа на окисление от първи ред с температурата на омекване на битумните смеси се описва чрез степенна функция.

4. Направеният анализ ни даде важна информация, която допълва и доказва установените тенденции в предходните ни разработки. Доказахме, че при използването на нефтове Sibirian light и Urals в съотношение 50/50, можем да вложим до 35% гудрон от вторичен произход директно в реактора (VTB от Хидрокрекинг на гудрон) за производството на пътен битум марка 50/70. Този резултат говори, че можем да пренасочим 35% гудрон от първична дестилация за преработка в H-Oil и повишаване отбора на дизелова фракция. Едновременно с това, оползотворяваме и голямо количество от вакуум остатъка VTB, който се считаше за годен единствено за

производството на котелно гориво. Огромен успех в този анализ е задържането на температурата на омекване след устойчивост на втвърдяване под 9⁰С. Както вече писахме по-горе, този показател се влияе изключително много от преработваните нефтове и % вложено VTB.

В бъдещи разработки трябва да продължат изследванията в комбинация с други видове нефт и особено такива от не руски произход. Това се очертава като основна насока за научни експерименти за получаване на всички нефтопродукти в следващите години. Не трябва да остават на заден план и проучванията за различни добавки, които да влияят на окислителният процес и най-вече на показателя Температура на омекване след устойчивост на втвърдяване.

III. Приноси

1. Трайно внедряване на VTB в производството на пътен битум при спазване на всички производствени и държавни стандарти. По този начин се повишава значително конверсията на H-Oil и се подобрява процеса на работа на инсталация Хидрокрекинг на гудрон на територията на ЛНХБ.

2. Успешно реализирана схема на работа с добавяне на неокислено VTB при производството на пътен битум. Нискостойностният полупродукт VTB без никаква допълнителна обработка се добавя към стоковият пътен битум и повишава добива на битум.

3. Успешно реализирана схема на работа с добавяне на окислено VTB при производството на пътен битум. Тази схема на работа заменя част от SRVGO, което вместо да отиде за производство на пътен битум, отива за производство на светли горива с много по-висока стойност в инсталация H-Oil без да се нарушава режима на работа на инсталация Битумна.

4. Поради сезонният характер при производството на битумни продукти, голяма част от експериментите бяха използвани от производственият колектив за подготовка на режима на работа на инсталацията преди пуск. Това даваше предварителни данни съгласно моментните видове нефт, които се преработват в рафинерията, коя схема на работа ще е най-удачна за работа и ще носи най-много приходи на дружеството.

Научни публикации във връзка с дисертацията:

1. Dinkov R., Stratiev D., Shishkova I., Veli A., Nikolova R., Yordanov D., Ilchev I. (2020), Opportunity to increase the share of uncovered vacuum tower bottom from residue hydrocracking (H-OIL) in paving grade bitumen production, Oxidation communication 43, No 2, 302-320 (2020)
2. Stratiev D., Dinkov R., Shishkova I., Kirilov K., Toteva V., Yordanov D., Ilchev I. (2021) Laboratory and commercial investigation on the production of road asphalt from blends of straight run and hydrocracked vacuum residues in different ratios, ResearchGate
3. D. Stratiev. I. Shishkova, E. Nikolaychuk. I. Ilchev. D. Yordanov: Investigation of the Effect of Severity Mode of Operation in the H-Oil Vacuum Residue Hydrocracking on Sediment Formation During Processing Different Feeds. Pet Coal, 62 (1), 50 (2020).
4. D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov, D. Yordanov, I. Ilchev, V. Toteva: Effect of H-Oil Hydrocracked Vacuum Residue Quality Variation on the Feasibility to Produce Road Asphalt Thereof. Oxid Commun, 43 (3), 545 (2020).
5. Иван Илчев (2021) Изследване на качествени показатели на пътен битум при окисление на тежък нефтен остатък от първична вакуум дестилация на мазут, , Научен атлас, брой 3 ISSN 2738-7518