

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

Факултет по обществени науки
Катедра „Индустриални технологии и мениджмънт“

маг. инж. Светлин Петров Василев

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

**МОДЕЛИРАНЕ СВОЙСТВАТА НА НЕФТЕНИ ФЛУИДИ И ПРОЦЕСИ В
НЕФТОПРЕРАБОТВАНЕТО**

за придобиване на образователна и научна степен „Доктор“

Научни ръководители:

Проф. д-р Добромир Йорданов
Проф. д-р Дичо Стратиев

Бургас, 2026

Дисертационният труд е изложен на 284 стандартни страници, включва 83 фигури, 51 таблици и библиография от 647 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и насочен за защита от катедрен съвет на катедра „Индустириални технологии и мениджмънт“ в Бургаски Държавен Университет „проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 2026 г от ч. в учебна зала на Бургаски Държавен Университет „проф. д-р Асен Златаров“, Бургас, на заседание на научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в деловодството на Бургаски Държавен Университет „проф. д-р Асен Златаров“ – Бургас.

Автор: Светлин Петров Василев

Заглавие: МОДЕЛИРАНЕ СВОЙСТВАТА НА НЕФТЕНИ ФЛУИДИ И ПРОЦЕСИ В НЕФТОПРЕРАБОТВАНЕТО

Искам да изкажа своята най-сърдечна благодарност на научните ми ръководители – проф. д-р Добромир Йорданов и проф. д-н Дичо Стратиев. Благодаря им за всяка дадена насока, за споделения опит и за подкрепата както в изготвянето на настоящата дисертация, така и в професионален план. Те са пример за професионализъм, отдаденост и вдъхновяващ ентусиазъм към науката и научните изследвания.

Благодаря също на д-р инж. Ивелина Шишкова, колегите от Изследователската лаборатория и отдела на Главния технолог в „ЛУКОЙЛ Нефтохим Бургас“ АД за ценните напътствия и техническа подкрепа при извършване на необходимите проучвания.

Особена благодарност дължа на моето семейство за безкрайната любов, за подкрепата и вярата им, и за силата която ми даваха в най-трудните моменти.

Списък на използваните съкращения

АД	Инсталация за атмосферна дестилация на нефт
АО	Атмосферен остатък
ВГ	Вакуумен газьол
ВЕТХ	Високоефективна течна хроматография
ВТСД	Високотемпературна симулантна дестилация
ГА	Генетичен алгоритъм
ГХ	Газово-хроматографски, газова хроматография
ЕДВ	Еквивалент на двойни връзки
ИИ	Изкуствен интелект
ИКА	Интеркритериален анализ
ИНМ	Изкуствена невронна мрежа
ИТК	Дестилационна крива на истинска температура на кипене
КК	Край на кипене
Ккр	Инсталация за каталитичен крекинг във флуидизиран слой на катализатора
ЛВГ	Лек вакуумен газьол
ЛКГ	Лек каталитичен газьол
ЛПДГ	лек прякодестилатен газьол
МАО	Максимално абсолютно отклонение
МАР	Модел на атрибутната реакция
мас.%	масови проценти
МЛР	Множествена линейна регресия
ММ	Молекулна маса
МС	Мас-спектрометрия
МСВР	Мас-спектрометрия с висока резолюция
МТБЕ	Метил третичен бутилов етер
НК	Начало на кипене
об.%	обемни проценти
ОРЧ	Оптимизация с рояци от частици
ОСГ	Относителна стандартна грешка
ПБФ	Пропан-бутанова фракция
ПИОНА	Анализ за съдържанието на парафини, изопарафини, олефини, нафтени и ароматни въглеводороди
ПКП	Последователно квадратично програмиране
ПНА	Анализ за съдържанието на парафини, нафтени и ароматни въглеводороди
ПО	Парна осмометрия
ППНБС-	
МТ	Предварителна проба за най-близкия съсед-множествено търсене
САО	Средно абсолютно отклонение
СГ	Стандартна грешка
СЗ	Симулирано закаляване
СКГ	Сума от квадратите на грешките
СОГ	Сума на относителните грешки

ТАГ	Тежък атмосферен газьол
ТВГ	Тежък вакуумен газьол
ТКГ	Тежък каталитичен газьол
ТПДГ	тежък прякодестилатен газьол
ФРВ	Функция за разпределение на вероятността
ХОВГ	Хидроочистен вакуумен газьол
ХОСККр	Хидрочистваща инсталация за суровината за Каталитичен крекинг
ХТБККр	Хидротретираща инсталация за бензин от Каталитичен крекинг
ЧНК	Частични най-малки квадрати
ШККр	Шлам от инсталация Каталитичен крекинг
ЯМР	Ядрено-магнитен резонанс
¹ H NMR	Proton Nuclear Magnetic Resonance – Протонен Ядрено-магнитен резонанс
API	American Petroleum Institute – Американски петролен институт
BEM	Bond-Electron Matrix – Матрица на електронните връзки
BO	Bayesian optimization – Байесова оптимизация
CN	Cetane Number – Цетаново число
ESI	Electrospray ionization – Йонизационно електроразпръскване
ESI- HRMS	Electrospray ionization high-resolution mass spectrometry – Йонизационно електроразпръскване с мас-спектрометрия с висока резолюция
ESI-MS	Electrospray ionization mass spectrometry – Йонизационно електроразпръскване с мас-спектрометрия
FCC	Fluidized bed catalytic cracking - Каталитичен крекинг в кипящ слой на катализатора
FCCHCO	Fluidized bed catalytic cracking heavy cycle oil - Тежък каталитичен газьол от Каталитичен крекинг в кипящ слой на катализатора
FCCLCO	Fluidized bed catalytic cracking light cycle oil - Лек каталитичен газьол от Каталитичен крекинг в кипящ слой на катализатора
HAGO	Heavy atmospheric gas oil - Тежък атмосферен газьол
H-Oil	Инсталация за хидрокрекинг на тежки вакуумни остатъчни фракции
HSRGO	Heavy straight-run gas oil- Тежък прякодестилатен газьол
IFP	Institut Français du Pétrole – Френския институт по нефта
LSRGO	Light straight-run gas oil - Лек прякодестилатен газьол
LVGO	Light vacuum gas oil - Лек вакуумен газьол
ML	Machine learning – Машинно обучение
MON	Motor Octane Number – Октаново число по моторния метод
MTHS	Molecule-Type Homologous Series – Молекулен тип хомоложни редове
MW	Molecular weight – Молекулна маса
PINN	Physical Information Neural Network – Невронна мрежа с физическа информация

REM	Reconstruction by entropy maximization – Метод на реконструкция чрез максимизиране на ентропията
RON	Research Octane Number – Октаново число по изследователския метод
SARA	Saturates-Aromatics-Resins-Asphaltenes, Анализ за съдържанието на наситени въглеводороди, ароматни въглеводороди, смоли и асфалтени
SG	Specific gravity – Относителна плътност при 15 °C
SLO	Slurry oil - Шлам от Каталитичен крекинг
SOL	Structure-oriented lumping – Структурно-ориентирано групиране
SR	Stochastic reconstruction – Стохастична реконструкция
SU-BEM	Structural Units and Bond-Electron Matrix – Хибридни структурни единици и матрица на електронните връзки
ω	Фактор на ацентричност

Въведение

Нефтът продължава да бъде основен стълб на глобалната икономика и жизнено важна суровина за съвременното индустриално общество. Въпреки нарастващата роля на възобновяемите източници, петролът и нефтените продукти остават основен източник на енергия за транспорта и промишлеността, както и ключова суровина за нефтохимията. Тази централна роля обуславя необходимостта от непрекъснато повишаване на ефективността и икономическата целесъобразност на процесите по неговата преработка. В този контекст, характеризирането на сурови нефтове и нефтени фракции се явява фундаментален етап в симулацията на технологичните процеси, използвани в петролната промишленост.

Основният принцип е, че колкото по-изчерпателно и точно е това характеризиране, толкова по-добра и адекватна ще бъде симулацията на технологичния процес на преработка.

Възможността за точна прогноза на физикохимичните свойства на нефтените фракции е основополагаща за проектирането, оптимизирането и управлението на технологичните процеси. Разработването на надеждни модели за предсказване на свойствата е от съществено значение за получаването на висококачествени стокови продукти. Ефективното моделиране позволява не само да се разбере поведението на суровината, но и да се направят точни инженерни изчисления, предхождащи и заменящи скъпоструващи експерименти.

Сред първите стъпки при моделирането на нефт и нефтени фракции се явява интерпретирането на фракционния състав, за което се използват данни от физическа и симулантна (получена посредством газова хроматография) дестилационна крива. Всяка от тези дестилационни криви в крайна сметка трябва да бъде преобразувана в дестилационна крива с Истинска температура на кипене (ИТК), която служи за генериране на псевдокомпоненти – репрезентация на фракции с тесен температурен интервал на кипене. Сред най-важните свойства на даден псевдокомпонент или нефтена фракция са молекулната маса и критичните свойства (температура, налягане и обем). Освен че тези параметри влизат в множество корелации за предсказване на други физикохимични свойства на нефтените фракции, те също така участват в термодинамичните модели за предсказване на фазово равновесие и енталпия, изключително важни за съставянето на материален и топлинен баланс на симулирания процес. Сред свойствата, които представляват предизвикателство да бъдат правилно оценени, влиза динамичният и кинематичен вискозитет на течните нефтени фракции, особено когато е необходимо да се моделира вискозитет на смеси с тежки нефтени фракции.

Съвременната наука за нефта е свидетел на появата на разнообразни усъвършенствани аналитични техники, които позволяват по-изчерпателно

характеризиране на нефта и неговите производни. Тези техники, от своя страна, допринасят за развитието на мощни методи за молекулно моделиране на нефтени флуиди и молекулно рафиниране. Тези иновативни подходи позволяват генерирането на псевдокомпоненти и дори идентифицирането на реални компоненти, които по-точно отразяват физичните и химичните свойства на тяснокипящите петролни фракции. Това води до по-точно предсказване на фазовите равновесия в симулационния модел, неговите термодинамични свойства, протичащите реакции и работата на технологичните апарати. Въпреки това, както подчертават изследванията, тези нови методи остават до голяма степен неизползвани в най-широко използваните комерсиални процесни симулатори (Aspen HYSYS, Aspen Plus, ChemCAD и др.). Вместо това, комерсиалният софтуер често разчита на уникални методи за групиране (lumping methods), за да представи нефта на молекулно ниво.

Следователно, икономическите фактори са най-мощният двигател за необходимостта от прецизни инженерни изчисления. В условията на висока конкурентност, всяко подобрене в точността на моделирането се превръща в реално икономическо предимство. Минимизирането на производствените загуби, увеличаването на добива на ценни фракции и намаляването на разходите чрез виртуално тестване на оперативни режими са пряко свързани с възможността за надеждно предсказване на свойствата. Непрецизни прогнози, породени от остарели методи на характеризиране, могат да доведат до значителни финансови загуби и неефективност.

В светлината на горните предпоставки, целта на настоящата дисертационна работа е да се съсредоточи върху критичния анализ на появилата се разлика между най-новите постижения в характеризирането на нефтените фракции (включително методите за преобразуване на дестилационни криви и определяне на молекулна маса и критични свойства); методите, реализирани в широко разпространените процесни симулатори, използвани за инженерни изчисления и симулиране на технологични процеси и непрекъснато развиващите се методи за молекулна реконструкция на нефт и нефтени фракции. Настоящият труд има за цел да направи преглед на съществуващите корелации за моделиране на ключови свойства на нефта и нефтените фракции и модели за молекулна реконструкция на нефтени флуиди налични в отворената литература и използвани в комерсиалния софтуер и да ги оцени спрямо модерните аналитични техники и инструменти за оценка на влияещите факторите, каквито представляват нелинейния регресионен анализ, интеркритериалния анализ и използването на изкуствени невронни мрежи (ИНМ). Очаква се този анализ да послужи като основа за бъдещо развитие на интегрирани и по-точни инструменти за инженерната практика, способни значително да подобрят ефективността и икономическата целесъобразност на съвременните инсталации за преработка на нефт.

Цел и задачи

Целта на настоящия дисертационен труд е изследването на наличните аналитични техники, корелационни зависимости за изчисляване на основни физични свойства и методи за моделиране на молекулния състав на нефтени флуиди с цел да се очертаят ограниченията им и да се определят възможностите за подобрене на предсказващата способност на корелационните зависимости, използването на правилните аналитични техники и подходи за моделирането на нефтени флуиди и свързаните с тях процеси на преработване.

За постигането на целта бяха формулирани следните задачи:

1. Да се проведе изследване за използване на дестилационни криви от физическа вакуумна дестилация (ASTM D1160) и газохроматографска високотемпературна симулантна дестилация (ASTM D7169) за предсказване добива на целеви продукти и извършване на промишлен експеримент за валидиране на получените резултати. Определяне на дестилационния метод, който предоставя по-надеждна информация за определяне на количеството на по-ценните леки фракции в подлагания на разделяне продукт.

2. Да се извърши сравнение между наличните и най-често използвани корелации за предсказване на молекулната маса на въглеродороди и нефтени флуиди и да се определи кои от тези корелации са най-подходящи за предсказване на молекулната маса в диапазона от 70 до 1685 g/mol. Да се използват събраните данни за молекулна маса с цел провеждане на нелинейна регресия и създаване на модел на базата на изкуствена невронна мрежа (ИНМ) с цел предсказване на молекулната маса на нефтени флуиди.

3. Да се извърши сравнение между наличните и най-често използвани корелации за предсказване на критичната температура и критично налягане на въглеродороди и нефтени флуиди и да се определи точността на предсказване на тези свойства сред широк набор от въглеродороди. Да се извърши интеркритериален анализ с цел оценка на връзките между различните входни променливи, корелационен анализ с наличните данни с цел получаване на подобрени корелационни зависимости и прилагане на изкуствени невронни мрежи (ИНМ) за предсказване на тези свойства.

4. Да се извърши анализ на наличните корелации за емпирично и метаевристично моделиране вискозитета на тежки фракции, разредени с нискомолекулни нефтени флуиди, използвайки експериментално получени резултати от измерване на вискозитета на индивидуалните фракции и получените смеси. Да се съпостави резултата от най-добрия емпиричен модел с предсказанията на модела на изкуствена невронна мрежа (ИНМ).

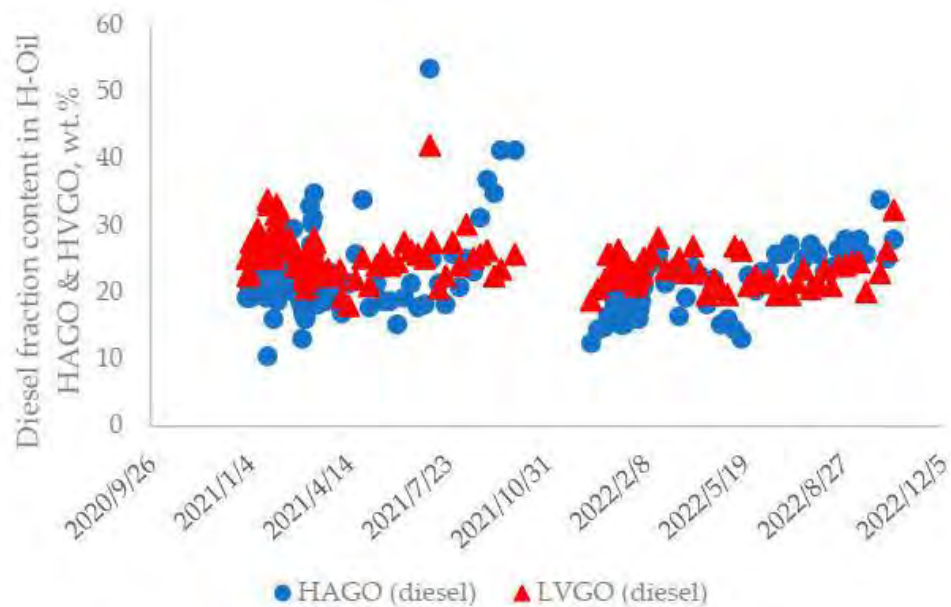
5. Да се извърши анализ на наличните софтуерни библиотеки за автоматизирано предсказване свойствата на библиотеки от компоненти, използвани за молекулно моделиране на нефт и нефтени фракции. Да се анализира точността на най-често използваните модели с групови съставляващи за предсказване свойствата на индивидуалните компоненти в леките фракции – бензин и дизел, сравнени с наличните експериментални данни.

I. Валидиране на съдържанието на дизелова фракция в тежки нефтени фракции, измерено чрез високотемпературна симулантна дестилация и физическа вакуумна дестилация, посредством изпълнение на промишлен дестилационен тест и изчисление с процесен симулатор

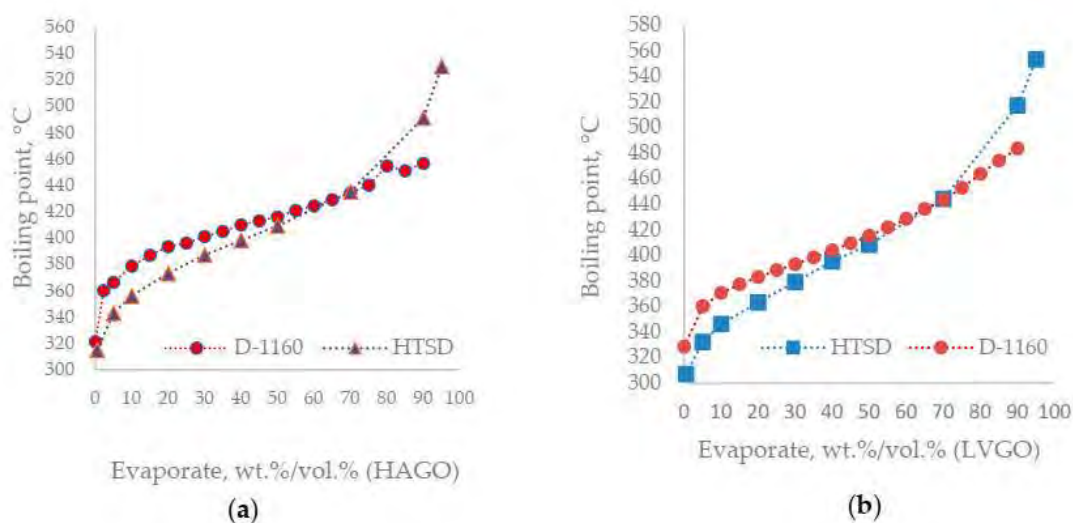
I.1. Резултати от лабораторните изследвания

Фигура 1 обобщава изменението на съдържанието на дизелова фракция (кипяща ≤ 360 °C) в тежкия атмосферен газьол (ТАГ) и лекия вакуумен газьол (ЛВГ) от инсталация Н-Oil за периодите 2021 и 2022 г., при използването на анализ по ASTM D 7169. От тези данни е видно, че съдържанието на дизелова фракция в ТАГ варира между 10.4 и 53.4 мас.%, със средна стойност 21.7 мас.%. От друга страна, съдържанието на дизелова фракция в ЛВГ варира между 18 и 42 мас.%, със средна стойност 24.8 мас.%. От тези данни е ясно, че в тежките дестилати от Н-Oil остава достатъчно количество дизелова фракция, което е неблагоприятно от икономическа гледна точка в нефтепреработването и създава силен стимул за извличане на тази дизелова фракция от тежкия атмосферен газьол (ТАГ) и лекия вакуумен газьол (ЛВГ) от Н-Oil.

Данните от физическата дестилация, получени чрез използването на ASTM D 1160 обаче, показват много по-ниско съдържание на дизелова фракция в тежкия атмосферен газьол (ТАГ) и лекия вакуумен газьол (ЛВГ) от Н-Oil, както е показано на Фигура 2. Данните на Фигура 2a показват съдържание на дизелова фракция в ТАГ от 2.3 об.% според анализа по ASTM D 1160, срещу 12.4 мас.%, според метода ASTM D 7169. Данните на Фигура 2b показват съдържание на дизелова фракция в ЛВГ от 5.0 об.%, според анализа по ASTM D 1160, срещу 18.2 мас.%, според метода ASTM D 7169. Резултатите от ASTM D 1160 опровергават мнението за лошото извличане на дизелова фракция в дестилационните колони на Н-Oil, констатирано при резултатите от ASTM D 7169. За да се валидира кой метод предоставя по-надеждна информация за съдържанието на дизелова фракция в тежките дестилати от Н-Oil, беше взето решение да се проведе промишлен тест, при който тежките дестилати от Н-Oil да бъдат обработени в главната дестилационна колона на инсталацията за хидроочистване на суровината за инсталация Каталитичен крекинг (ХОСККр).



Фигура 1. Вариране на съдържанието на дизелова фракция (кипяща до 360 °C) в ТАГ и ЛВГ от инсталация Н-Oil.



Фигура 2. Данни от симулантна дестилация при висока температура (ВТСД) и физическа вакуумна дестилация (ASTM D 1160) за тежкия атмосферен газьол (ТАГ) от Н-Oil (a) и за лекия вакуумен газьол (ЛВГ) от Н-Oil (b).

I.2. Резултати от промишления дестилационен тест

Таблица 1 обобщава работните условия в секцията за хидроочистка на суровината за ККр по време на промишления тест, както при наличие, така и при отсъствие на обработка на тежки дестилатни фракции от Н-Оil в стабилизационната колона на хидроочистката на суровината за ККр.

Таблица 1 Работни условия по време на промишления тест без обработка (Случай 1) и с обработка (Случай 2) на тежки дестилати от Н-Оil в стабилизационната колона на инсталацията за хидроочистка на суровината за ККр.

Технологични параметри в секцията за хидроочистка на суровината за ККр	Мерна единица	Случай 1	Случай 2
Входна температура в подгревателната пещ	°C	339	340
Входно налягане в подгревателната пещ	bar	44	44
Входна температура в първия хидротретиращ реактор	°C	357	357
Входно налягане в първия хидротретиращ реактор	Bar (g)	41	41
Входна температура в пещта-подгревател за суровината на стабилизационната колона	°C	301	302
Температура на суровината на вход в стабилизационната колона	°C	374	375
Температура във върха на стабилизационната колона	°C	100	100
Температура на първия пакет пълнеж на стабилизационната колона	°C	182	175
Температура на втория пакет пълнеж на стабилизационната колона	°C	293	298
Температура в куба на стабилизационната колона	°C	359	355
Налягане във върха на стабилизационната колона	Bar (g)	0.39	0.4
Налягане в куба на стабилизационната колона	Bar (g)	0.52	0.52
Дебит на стрипинг пара в куба на стабилизационната колона	kg/h	3852	3952
Дебит на стрипинг пара в стрипинг колоната	kg/h	120	120
Температура на хидротретирания вакуумен газьол	°C	374	376
Разход на горивен газ към пещта, подгревател на суровината за стабилизационната колона	Nm ³ /h	1562	1779
Дебит на промивно масло в стабилизационната колона	m ³ /h	9	11.6
Количество на I-во циркуляционно оросяване (под първи слой пълнеж)	m ³ /h	127	125
Количество на II-ро циркуляционно оросяване (под втори слой пълнеж)	m ³ /h	30	31
Дебит на първи поток през пещта-подгревател на суровината за стабилизационната колона	m ³ /h	72	69
Дебит на втори поток през пещта-подгревател на суровината за стабилизационната колона	m ³ /h	68	69
Дебит на трети поток през пещта-подгревател на суровината за стабилизационната колона	m ³ /h	83	83
Дебит на четвърти поток през пещта-подгревател на суровината за стабилизационната колона	m ³ /h	74	77

Дебит на пети поток през пещта-подгревател на суровината за стабилизационната колона	m ³ /h	131	126
Дебит на шести поток през пещта-подгревател на суровината за стабилизационната колона	m ³ /h	134	128
Дебит на суровината на вход в инсталацията за хидротретиране на суровината за ККр	t/h	160	160
Дебит на сместа на тежък дестилат от Н-Ойл	t/h	0	39
Процент на отваряне на клапана, осигуряващ рецикул към пещта-подгревател на стабилизационната колона	%	19	3

От данните в Таблица 1 е видно, че работните условия в секцията за хидроочистка на суровината за ККр са били почти еднакви и за двата изследвани случая. Това може да означава, че всяко допълнително количество произведена дизелова фракция в секцията за хидроочистка на суровината за ККр трябва да произхожда от допълнителното количество газьол от Н-Ойл в сместа, обработена в стабилизационната колона.

Таблица 2 представя данни за материалния баланс на секцията за хидроочистка на суровината за ККр на ЛНБ и за двата изследвани случая в това изследване: Случай 1 — без обработка на тежки дестилати от Н-Ойл; и Случай 2 — с обработка на газьолни фракции от Н-Ойл. Данните в Таблица 2 показват, че обработката на 39 t/h смес от газьолни фракции от Н-Ойл доведе до 3.4 t/h по-голямо количество произведена дизелова фракция от секцията за хидроочистка на суровината за ККр. Това се равнява на 8.7 мас.% от обработените газьолни фракции от Н-Ойл в стабилизационната колона на ХОСККр.

Таблица 3 представя данни за характеристиките на суровината за ХОСККр, хидроочистения вакуумен газьол (ХОВГ) и дизеловата фракция, както и на тежките дестилати от Н-Ойл, измерени чрез методите ASTM D 1160 и ASTM D 7169 за Случай 2. Струва си да се спомене, че характеристиките на суровината за ХОСККр, ХОВГ и дизеловата фракция за Случай 1 са идентични с тези за Случай 2. Данните в Таблица 3 отново показват много голяма разлика в съдържанието на дизелова фракция (кипяща ≤ 360 °C) в сместа от газьолни фракции от Н-Ойл, която се обработва допълнително в стабилизационната колона на ХОСККр, измерено чрез ASTM D 7169 (9.6 мас.%) и чрез ASTM D 1160 (1.7 об.%). Ако се разгледат данните в Таблица 2, може да се види, че допълнителното количество дизелова фракция, отделено от стабилизационната колона на ХОСККр, идващо от сместа с газьол от Н-Ойл, представлява 8.7 мас.% от количеството на преработените в колоната газьолни фракции от Н-Ойл. Тази стойност е много близка до тази, измерена чрез ASTM D 7169, и твърде далеч от стойността, отчетена от метода ASTM D 1160. Тук трябва да се подчертае, че характеристиките на дизеловата фракция, отделена от стабилизационната колона на ХОСККр и следващата стрипинг колона, са еднакви и за двата изследвани случая. Това означава, че увеличеното количество произведена дизелова фракция от стабилизационната колона на ХОСККр и последващата стрипинг колона идва от увеличеното съдържание на дизелова фракция в сместа от газьолни фракции от Н-Ойл.

Таблица 2. Количество на суровини и продукти от ХОСККр (секция за хидроочистка)), получени по време на промишления тест без обработка (Случай 1) и с обработка (Случай 2) на тежки дестилати от Н-Oil в стабилизационната колона на ХОСККр.

Дебит на компонент на суровината към ХОСККр	Без преработка на газьол от Н-Oil на вход в стаб.колона (Случай 1)		С преработка на газьол от Н-Oil на вход в стаб.колона (Случай 2)		Δ Дизелова фракция, t/h	% на Δ Дизелова фракция от преработения газьол от Н-Oil в стабилизационната колона
Дебит на газьола на вход в ХОСККр, t/h	160		160			
Дебит на газьола от Н-Oil на вход в стаб.колона на ХОСККр, t/h			39			
Дебит на добавъчния водород, t/h	0.85		0.83			
Продукти от ХОСККр	t/h	добив, мас.%	t/h	добив, мас.%		
Дебит на газа от ХОСККр	1.1	0.7	1.2	0.7		
Дебит на H ₂ S от ХОСККр	3.8	2.4	3.7	2.3		
Дебит на бензин от ХОСККр	2.1	1.3	1.8	1.2		
Дебит на дизел от ХОСККр	16.6	10.4	20.0	12.5	3.4	8.7
Дебит на хидротретиран газьол от ХОСККр	137.0	85.6	172.9			
Загуби	0.2	0.1	0.2			

Таблица 3. Характеристики на суровината за ХОСККр, хидроочистения вакуумен газьол (ХОВГ) и дизеловата фракция, както и на тежките дестилати от Н-Oil, измерени чрез методите ASTM D 1160 и ASTM D 7169 за Случай 2.

Параметър	Суровина за ХОСККр	Дизел от ХОСККр	ХО газьол от ХОСККр	Газьол смес от Н-Oil	ТВГ от Н-Oil	ЛВГ от Н-Oil	Атм.газьол от Н-Oil
Плътност при 15 °C, g/cm ³	0.93	0.89	0.91	0.94	0.95	0.95	0.93
Сяра, мас.%	2.08	0.11	0.21	0.61	0.79	0.63	0.54
Дистилационни характеристики, мас.%/ °C	ASTM D 7169						
0.5	349	213	348	320	397	317	313
5	367	240	365	347	416	341	342
10	381	260	377	361	429	354	355
30	418	303	411	397	463	390	386
50	446	330	439	428	489	419	410
70	485	352	474	466	515	452	438
90	535	397	525	524	553	515	495
95	561	434	551	556	577	543	531
99.5	638	521	615	633	655	593	625
Добив, %	104.8	88.9	104.2	103	112.1	101.4	100.2
Кипящи до 360 °C, мас.%	3.3	76.4	3.7	9.6	0	13	12.8

Дистилационни характеристики, об.%/ °C	ASTM D 1160						
	373	225	376	343	426	271	324
0.05	373	225	376	343	426	271	324
5	394	282	394	374	456	366	374
10	404	297	404	386	463	377	382
30	432	330	426	411	483	405	403
50	459	345	450	434	495	425	416
55	467	349	458	442	500	428	422
60	475	353	465	449	506	438	427
65	482	358	471	459	511	447	434
70	490		478	466	518	456	441
80	505		495	483	529	476	456
85	515		506	494	536	487	466
90	525		519		543	496	477
Кипящи до 360 °C, об.%	0	66.9	0	1.7	0	4.5	1.1

Таблица 4. Работни условия на секцията ККр и добиви от инсталация ККр, отчетени за Случай 1 и Случай 2.

Параметър	Случай 1	Случай 2
	без отделяне на дизела от Н-Ойл	с отделяне на дизела от Н-Ойл
Суровина на вход в ККр, t/h	174	173
Съдържание на газьол от Н-Ойл в суровината на ККр, мас.%	21.8	20.6
Съдържание на дизел от Н-Ойл в суровината на ККр, мас.%	2	0
Температура на изход от райзера, °C	550	550
Температура на смесеното хранване, °C	313	318
Температура на плътния слой на регенератора, °C	704	703
Температура на разрежения слой на регенератора, °C	692	691
Дебит на въздуха за изгаряне на кокса, kNm ³ /h	105.3	106.3
Съотношение катализатор/суровина	9.59	9.68
Топлина на реакцията, kJ/kg	599	617
Delta кокс, мас.%	0.54	0.54
Добиви и конверсия, мас.%		
Сух газ	5.69	5.82
С3-фракция	8.59	8.62
С4-фракция	14.00	14.16
Бензин	43.9	44.14
Лек каталитичен газьол	7.71	7.01
Тежък каталитичен газьол	8.81	9.36
Шлам	6.05	5.68
Кокс	5.22	5.21
Загуби	0.03	0.01
Общо	100.00	100.00
Конверсия	77.43	77.96

I.3. Резултати от симулацията на дестилационния процес

Суровината за стабилизационната колона на ХОСККр бе реконструирана на базата на данни за дестилационните характеристики, плътността на течните продукти и индивидуалния компонентен състав на газообразните продукти. Бяха симулирани три случая: Симулационен случай 1, използващ ASTM D 86 за характеризиране на дестилационните данни на бензин-отгона и дизеловата фракция, и разширена симулантна дестилация ASTM D 2887 за характеризиране на стабилизиращия хидроочистен вакуумен газьол (ХОВГ); Симулационен случай 2, при който дестилационните характеристики на сместа от газьол от Н-Oil и на стабилизиращия ХОВГ (долен продукт от стабилизационната колона на ХОСККр) са измерени чрез ASTM D 1160; и Симулационен случай 3, при който дестилационните характеристики на сместа от газьол от Н-Oil и на стабилизиращия ХОВГ са измерени чрез метода ASTM D 7169. Характеристиките на въглеродородния газов продукт, бензин-отгона, дизеловата фракция и стабилния хидроочистен вакуумен газьол (ХОВГ) за трите изследвани симулационни случая са представени в Таблицы 5–8. От данните в Таблицы 5–7 е видно, че дестилационните характеристики на бензин-отгона, дизеловата фракция и стабилизиращия хидроочистен газьол (ХОВГ) са почти еднакви, което е индикатор за еднаква ефективност на фракционирането при всички изследвани случаи.

Интересно е да се отбележи, че съдържанието на сяра в дизеловата фракция и в хидроочистения вакуумен газьол (ХОВГ) е по-високо в Случай 2 поради по-високото съдържание на сяра в сместа от газьолни фракции от Н-Oil. Това също е индикатор, че дизеловата фракция в Случай 2, съдържа материал от сместа газьолни фракции от Н-Oil.

Таблица 5. Основни свойства на бензин-отгона от ХОСККр за Случай 1 и Случай 2.

Бензин-отгон, продукт от ХОСККр			
Показател / Метод	Мерни единици	Стойност	
		Случай 1	Случай 2
Плътност при 15 °C, БДС EN ISO 3675	kg/m ³	766	759.4
Дестилационна крива по БДС EN ISO 3405 (еквивалентна на ASTM D86)			
Начална температура на кипене	°C	37.8	38.5
5%	°C	83.5	85.8
10%	°C	96.1	95.3
50%	°C	133.6	129.8
90%	°C	169.9	163.8
95%	°C	178.5	170.9
Крайна температура на кипене	°C	194.8	178.3
Добив	об.%	98.5	97.8

Таблица 6. Основни свойства на дизеловата фракция от ХОСККр за Случай 1 и Случай 2.

Дизелова фракция, продукт от ХОСККр			
Показател / Метод	Мерни единици	Стойност	
		Случай 1	Случай 2
Плътност при 15 °С, БДС EN ISO 3675	kg/m ³	891,2	889,4
Съдържание на сяр, ASTN D 4294	мас.%	0.0301	0.105
Дестилационна крива по БДС EN ISO 3405 (еквивалентна на ASTM D86)			
Начална температура на кипене	°С	220.6	217.6
5%	°С	242.1	241.3
10%	°С	255.4	255.2
50%	°С	321.4	323.6
90%	°С	355.9	356.4
95%	°С	-	364.8
Кипящи над 360 °С	об.%		

Таблица 7. Основни свойства на стабилния хидрогенизат (хидроочистен вакуумен газьол – ХОВГ) от ХОСККр за Случай 1 и Случай 2.

Хидроочистен вакуумен газьол (ХОВГ), продукт от ХОСККр			
Показател / Метод	Мерни единици	Стойност	
		Случай 1	Случай 2
Съдържание на микро въглерод, БДС EN ISO10370	мас.%		0.12
Плътност при 15 °С, БДС EN ISO 3675	kg/m ³	901.1	910
Съдържание на сяр, ASTN D 4294	мас.%	0.085	0.207
Дестилационна крива по ASTM D 2887ext			
5%	°С	353	351
10%	°С	371	366
50%	°С	440	434
90%	°С	517	513
95%	°С	536	531

Таблица 8. Основни свойства на въглеводородния газ от ХОСККр за Случай 1 и Случай 2.

Метод	Свойство	Случай 1	Случай 2
БДС EN ISO 6976	Плътност при 20 °С, kg/m ³	1.223	1.239
Собствен метод (ЛНБ)	Водород, об.%	23.7	23.1
Собствен газ-хроматографски метод (ЛНБ)	CO ₂ , об.%	<0.1	<0.1
	Кислород, об.%	0.5	0.5
	Азот, об.%	1.7	1.8
	Метан, об.%	22.3	21.8

	CO, об.%	<0.1	<0.1
Собствен газ-хроматографски метод (ЛНБ)	C ₂ H ₆ , об.%	17.6	17.8
	C ₂ H ₄ , об.%	<0.1	<0.1
	C ₃ H ₈ , об.%	15.9	16.6
	C ₃ H ₆ , об.%	0.1	<0.1
	Σ C ₄ въглеводороди, об.%	10.2	10.5
	Σ C ₅ въглеводороди, об.%	4.6	4.7
	Σ C ₆ въглеводороди, об.%	3.4	3.2
	H ₂ S, ppmv	-	0.9
	Σ Серни компоненти, ppmv	-	8.5

Таблица 9. Основни свойства на суровината за ХОСККр – вакуумен газьол за Случай 1 и Случай 2

Вакуумен газьол, суровина за ХОСККр			
Показател / Метод	Мерни единици	Стойност	
		Случай 1	Случай 2
Плътност при 15 °C, БДС EN ISO 3675	kg/m ³	923.9	927.3
Съдържание на сяра, ASTN D 4294	мас.%	2.05	2.08
Съдържание на микро въглерод, БДС EN ISO10370	мас.%	0.34	0.37
Дестилационна крива по ASTM D 2887ext			
5%	°C	354	354
10%	°C	372	372
50%	°C	445	444
90%	°C	525	523
95%	°C	542	540

I.4. Дискусия на резултатите от проведените изследвания

Правилното характеризиране на нефтените фракции е важно не само за проектирането на дестилационни колони, но и за правилната оценка на работата на съществуващата сепарационна техника [2-4]. *Kaes* [1] посочва, че ASTM D 1160 анализът може да се използва за допълване на данните от ИТК на суровия нефт. Той посочва, че дестилацията по ASTM D 1160 се приближава повече до дестилация по ИТК, защото се провежда под вакуум; може да се използва за дестилиране на по-тежки фракции от възможните по ИТК; много по-проста е за провеждане от ИТК; и е най-добрият тест за изчисления на вакуумни дестилационни инсталации в рафинерията [1]. *Kaes* счита метода на газовата хроматографска симулантна дестилация за ненадежден метод за преобразуване в ИТК крива и поради факта, че методът извежда данни за точката на кипене чрез използване на стандартни смеси от n-парафини. Той смята, че

неточните резултати се проявяват забележимо за потоци със значително съдържание на ароматни въглеводороди [1].

Golden и съавт. [2–4], обаче, твърдят, че използването на метода ASTM D 1160 е по-лошо от използването на неточни ИТК данни в процеса на проектиране на вакуумна дестилационна колона. Те заключават, че малко проектантите познават правилните техники за характеризиране на суровината, включително използването на модерния хроматографски метод ASTM D 7169. *Golden и съавт.* обобщават, че над 50 вакуумни дестилационни инсталации са били тествани в реални условия, за да се потвърди валидността на използването на ASTM D 7169 като ИТК крива за моделиране на работата на инсталации за дестилация на суров нефт и вакуумна дестилация [5].

Данните, показани на Фигура 2, изглеждат подобни на сравнението на дестилационните криви на ASTM D 86 и симулантната дестилация (ASTM D 2887), докладвано от *Riazi* [6]. Данните на Фигура 2 също така изглеждат подобни на кривите ASTM D 86 и ИТК, докладвани от *Riazi* [6]. Както ИТК, така и кривите на симулантната дестилация лежат под кривите на ASTM D 86 и ASTM D 1160 за изпаряване под 50% и лежат над тези криви за изпаряване над 50%. *Riazi* [6] твърди, че дестилационните данни от ASTM D 86 не представляват действителната температура на кипене на компонентите в нефтената фракция, докато ИТК поради високата степен на фракциониране, дава точно разпределение на компонентите в смесите. *Riazi* също така заключава, че дестилационните данни ASTM D 1160 се измерват по-точно от ASTM D 86, тъй като се провеждат при ниско налягане [7]. Поради тази причина кривите ASTM D 1160 са по-близо до ИТК кривите при същото базово налягане. Въпреки това, подобният вид на разликата в дестилационните криви между ИТК и ASTM D 86 и този, наблюдаван в данните на Фигура 2 за ASTM D 7169 и ASTM D 1160, може да предполага, че ASTM D 7169 може да представя температурите на кипене по-близо до ИТК отколкото ASTM D 1160. Освен това, в по-рано проучване [8], е доказано, че методът на симулантна дестилация ASTM D 2887 е еквивалентен на ИТК, дори за нефтени фракции с високо съдържание на ароматни въглеводороди, като леки и тежки газьоли от каталитичен крекинг. Всички тези открития предполагат, че газовата хроматографска ВТСД (ASTM D 7169) трябва да е по-близо до ИТК от физическия метод на вакуумна дестилация ASTM D 1160 и следователно трябва по-добре да характеризира тежките нефтени фракции.

Данните в Таблица 1 показват, че секцията за хидроочистка на суровината за ККр в ЛНБ работи при същите условия в реакционната секция на хидроочистката (същата температура на реакция = 357 °C; същият дебит на суровината = 160 t/h; и същото реакционно налягане = 41 bar g) и за двата изследвани случая. Имайки предвид същото качество на суровината към секцията за ХОСККр на ЛНБ (виж данните в Таблица 9), може да се очаква постигането на същата конверсия на вакуумния газьол в реакционната секция на хидроочистката и следователно същото количество генерирана дизелова фракция в тази секция и за двата изследвани случая. Следователно, различното

количество на регистрираната дизелова фракция и в двата случая трябва да се припише на допълнителното отделено количество дизелова фракция от сместа от вакуум газьол от H-Oil, обработена в стабилизационната колона по време на Случай 2. По-високият разход на горивен газ в нагревателната пещ на суровината за стабилизационната колона по време на Случай 2, предполага по-висока степен на изпаряване, протичащо в суровината към стабилизационната колона по време на Случай 2, което може да се дължи на по-голямо количество нискокипящ материал в суровината за колоната в Случай 2. По-високият общ дебит в Случай 1, независимо от по-ниската производителност (дебит на суровината за ХОСККр от 160 t/h в Случай 1) отколкото в Случай 2 (дебит на суровината за реакционната секция на ХОСККр от 160 t/h плюс 39 t/h смес от газьол от H-Oil в стабилизационната секция), може да се обясни с по-високия процент на рециркулация на стабилен хидрогенизат (ХОВГ) през нагревателната пещ. Това очевидно се предизвиква от по-високия процент на отваряне на регулиращия клапан, осигуряващ рецикъла през нагревателната пещ за Случай 1.

Данните в Таблици 2 и 3 показват много по-добро съответствие между отделената дизелова фракция от сместа на вакуум газьол от H-Oil (8.7 мас.%) в стабилизационната колона на ХОСККр и тази, измерена в сместа на вакуум газьол от H-Oil чрез ASTM D 7169 (9.6 мас.%), отколкото съдържанието на дизелова фракция, измерено чрез ASTM D 1160 в сместа на вакуум газьол от H-Oil (1.7 обем.%). Тези резултати подкрепят мнението на *Golden и съавт.* [2–4], че газово-хроматографският метод ASTM D 7169 характеризира по-добре тежките фракции от метода ASTM D 1160. Ефективността на разделяне на стабилизационната колона на ХОСККр изглежда е по-висока от тази, основана на анализа ASTM D 1160 и е по-близка до тази определена с метода ASTM D 7169.

Данните в Таблица 4 показват, че отстраняването на дизеловата фракция от вакуум газьола от H-Oil има положителен ефект върху работата на инсталацията ККр, водещ до увеличаване на конверсията с 0.53%, което заедно с увеличеното производство на дизелово гориво в секцията на ХОСККр води до подобрена производителност на рафинерията, изразена в увеличена печалба от 7.2 млн. щатски долара годишно (към 2022 г.).

I.5. Изводи от проведените изследвания

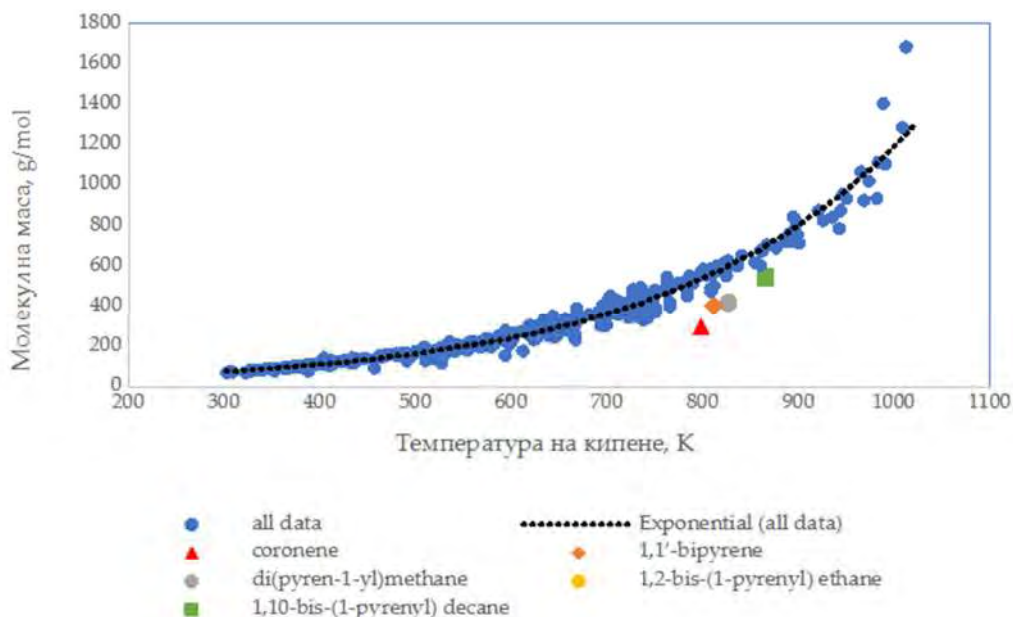
Дестилационната характеристика на тежките нефтени фракции е важен метод за характеризиране на нефта, тъй като предоставя информация за качеството на разделянето, протичащо в дестилационните колони на нефтопреработвателните инсталации. Той също така е важен за проектирането на ново разделящо оборудване. Лабораторни физически вакуумни дестилационни тестове (ASTM D 1160) и газо-хроматографски симулантни дестилационни анализи обикновено се използват за оценка на ефективността на разделяне, протичащо в нефтопреработвателните дестилационни колони, разделящи смеси, съдържащи тежки нефтени фракции. В литературата се

съобщава, че тези лабораторни методи се използват за проектиране на ново сепарационно оборудване. Резултатите от това изследване подкрепят мнението, изразено от някои изследователи, че ВТСД (ASTM D 7169) е по-добър метод за характеризирание на тежки нефтени фракции от физическия вакуумен дестилационен тест ASTM D 1160. Промисленият тест, проведен в стабилизационната колона на промишлена хидроочистваща инсталация на суровината за ККр показва, че добивът на дизелова фракция, отделена от смес на вакуум газьоли от H-Oil, следва по-добре съдържанието на тази фракция, когато е измерена чрез метода ASTM D 7169, отколкото измерването, извършено чрез метода ASTM D 1160. По-доброто дестилационно характеризирание на тежките нефтени фракции чрез метода ASTM D 7169 беше потвърдено и чрез използването на софтуерен процесен симулатор, демонстрирайки много по-добро съответствие между резултатите от симулацията и показанията на полевите прибори в сравнение с тези, получени при използването на метода ASTM D 1160. Може да се направи извод, че методът ASTM D 7169 може да се счита за еквивалентен на ИТК за тежки нефтени фракции, кипящи над 360 °C.

Независимо от по-високите разходи за единично измерване чрез метода ASTM D 7169, този метод може да доведе до значително подобрене на печалбата от нефтопреработването, което многократно надминава разходите. Следователно, може да се вземе напълно обосновано решение за бъдещо използване на метода ASTM D 7169 вместо ASTM D 1160 в нашата практика на нефтопреработване оттук нататък.

II. Предсказване на молекулната маса на нефтени флуиди чрез емпирични корелации и изкуствени невронни мрежи

Goosens [9] посочва в своята работа, че голям брой корелации за молекулната маса на нефтените флуиди показват значителни отклонения при молекулни маси над 300 g/mol. Това е причината да бъде подбрана база данни с много широк диапазон на изменение на молекулна маса, температурите на кипене и относителната плътност. На Фигура 3 е показана графика на зависимостта на молекулната маса от температурата на кипене за избраната база данни от 430 нефтени флуида и отделни въглеводороди. От данните се вижда, че молекулната маса нараства експоненциално с увеличаване на температурата на кипене. Може да се наблюдава също, че някои отделни полициклични ароматни въглеводороди се отклоняват от общата експоненциална зависимост, показвайки по-ниска молекулна маса при една и съща температура на кипене.



Фигура 3. Зависимост на молекулната маса от температурата на кипене за нефтени флуиди и отделни въглеводороди.

Относителната плътност, която добре отразява съдържанието на ароматни структури [10], обяснява това отклонение при полицикличните ароматни съединения от общата експоненциална зависимост на молекулната маса от температурата на кипене. Чрез използването на CAS Maple и NLPsolve с модифициран нютонов итеративен метод и 306 точки от общо 430, беше разработена следната нова емпирична корелация:

$$MW = -552.982 + 453.095 * \exp\left(0.19239 * \exp\left(0.000421163 * \frac{BP^{1.22097}}{SG^{0.297075}}\right)\right) \quad (1)$$

където:

- BP = температурата на кипене на нефтения флуид или отделния въглеводород, K;
- SG = относителна плътност при 15.6 °C.

Оставащите 124 точки от данни бяха използвани за проверка на валидността на Уравнение (1).

За разработването на изкуствената невронна мрежа беше използвана 3-слойна невронна мрежа за дълбоко обучение със следната структура: 9 входа (SG, BP, T5%, T10%, T30%, T50%, T70%, T90% и Kw), 12 неврона в първия слой, 1 неврон в изходния слой и 1 изход.

Таблица 10. Статистически анализ на изследваните методи за предсказване на молекулната маса на нефтени флуиди за целия диапазон на изследваните молекулни маси.

	Стандартна грешка	Отн. стандартна грешка	Сума от квадрата на грешките	%CAO	COG
ИНМ	23.0	7.2	1.6	4.3	-126.8
Нова емпирична корелация (този труд)	34.8	10.9	3.4	6.4	695.5
Hosseiniifar (2021)	84.4	26.6	8.6	9.4	-1851.7
Goosens (1996)	44.1	13.9	4.5	7.6	1970.2
Riazi и Daubert $MM \leq 700$ g/mol (2005)	48.3	15.2	3.9	6.3	358.2
API (2011)	39.3	12.4	5.1	8.6	-999.1
Liñan (2011)	54.4	17.1	10.2	11.3	-2973.1
Twu (1986)	96.4	30.3	20.6	18.7	7840.0
Lee-Kesler (1976)	84.2	26.5	7.1	9.7	345.9
Riazi и Daubert ≤ 300 g/mol (2005)	117.3	36.9	12.4	12.5	4155.7
Lemus и сътр. (2016)	103.0	32.4	14.0	10.8	864.9
Soreide (1989)	84.1	26.5	12.2	9.4	-598

Данните в Таблица 10 недвусмислено посочват, че методът ИНМ осигурява най-висока точност в предсказването на молекулната маса на нефтените флуиди, следван от новата емпирична корелация, разработена в това изследване.

Ако се сравнят данните за точността на предсказване на молекулната маса на методите, проучени в настоящия труд, използвайки 430-те проби от нефтени флуиди, с тези докладвани от авторите на съответните корелации, се наблюдават известни несъответствия. Например:

- *Goosens* [9] съобщава стандартно отклонение за своя метод от около 2%, докато относителната стандартна грешка (която може да се приеме за еквивалентна на стандартното отклонение, показано в Таблица 10) е 13,9%.
- %CAO (средно абсолютно отклонение) за метода на *Riazi u Daubert* за $MW \leq 700$ g/mol е докладвано като 4,7% [7], докато показаното в Таблица 10 за същия метод, е 6,3%.
- *Liñan u сътр.* [11] съобщават %CAO от 2,2%, докато в Таблица 10 за този метод стойността е 11,3%.
- *Lemus u сътр.* [12] съобщават %CAO от 5,3%, докато в Таблица 10 за този метод стойността е 10,8%.

Причината за тези несъответствия може да се крие в диапазона, за който са разработени обсъжданите корелации, което отново потвърждава твърдението на *Schneider* [13], че корелация за молекулна маса не трябва да се прилага извън границите на нейната валидност. Имайки предвид, че някои от тестваните корелации са разработени за по-тесен диапазон на изменение на температурата на кипене и

молекулната маса, беше извършен статистически анализ на изследваните методи само за нефтените флуиди с молекулна маса ≤ 300 g/mol.

Таблица 11 представя данни за стандартната грешка, относителната стандартна грешка и %CAO за методи на предсказване, използвайки само тези данни за нефтени флуиди, чиято молекулна маса е ≤ 300 g/mol.

Таблица 11. Статистически анализ на изследваните методи за предсказване на молекулната маса за нефтени флуиди и индивидуални компоненти с молекулна маса ≤ 300 g/mol.

	Стандартна грешка	Отн. Стандартна грешка	%CAO
ИНМ	13.4	7.9	3.6
Нова емпирична корелация (този труд)	16.5	9.7	5.1
Hosseiniifar (2021)	18.1	10.7	8.1
Goosens (1996)	17.8	10.5	5.4
Riazi и Daubert $MW \leq 700$ g/mol (2005)	16.0	9.4	4.0
API (2011)	17.0	10.0	5.4
Twu (1986)	38.8	22.9	13.0
Lee-Kesler (1976)	18.3	10.8	7.3
Riazi и Daubert $MW \leq 300$ g/mol (2005)	11.5	6.8	4.6
Lemus и сътр. (2016)	29.4	17.3	8.0
Soreide (1989)	32.0	18.8	7.6

Данните в Таблица 11 показват, че корелацията на *Riazi u Daubert* за молекулна маса $MW \leq 300$ g/mol и моделът с ИНМ демонстрират най-висока точност в предсказването на молекулната маса, следвани от новата корелация, разработена в това изследване.

Тук си струва да се спомене, че значителна част от данните с молекулна маса ≤ 300 g/mol – 83 точки от общо 240 (35%), са взети именно от работата на *Riazi* [14]. Следователно, най-високата точност на корелацията на *Riazi u Daubert* за $MW \leq 300$ g/mol може да се дължи на този факт.

Също така е важно да се отбележи, че точността на предсказване за нефтените флуиди с по-ниска молекулна маса ($MW \leq 300$ g/mol) е разбираемо по-висока в сравнение с тази за флуидите с по-висока молекулна маса ($MW \geq 300$ g/mol), тъй като молекулната маса на тежките нефтени фракции се измерва с по-ниска точност. Въпреки това, корелациите, разработени въз основа на разширен диапазон от молекулни маси, също показват задоволително предсказване за нефтените флуиди с по-ниска молекулна маса (вижте например данните за модела ИНМ, новата корелация и *Riazi u Daubert* за $MW \leq 700$ g/mol от Таблица 11).

Моделът за молекулна маса, разработен с ИНМ в това изследване, както се вижда от данните на в Таблицы 10 и 11, се отличава с най-висока точност на предсказване сред всички изследвани емпирични корелации. Тези резултати подкрепят мнението на

Hadavimoghaddam и сътр. [15], че моделите на изкуствения интелект осигуряват най-ниска средна абсолютна относителна грешка при предсказване на свойствата на нефта. Използването на метода на *Hosseiniifar* и *Shahverdi* [16] за генериране на седем допълнителни входа за ИИМ отново показва, че това е успешен подход за моделиране не само на вискозитета, както е докладвано в скорошно проучване [17], но и на молекулната маса на нефтените флуиди.

Данните в Таблица 10 показват, че новата емпирична корелация (Уравнение (1)) демонстрира най-добрата точност сред другите емпирични корелации, налични в литературата, когато се вземе предвид цялата база данни от 430 точки. След това корелациите на *Goosens*, *Riazi* и *Daubert* и тази на API се отличават с по-добра точност при предсказване на молекулната маса от останалите седем корелации. Въпреки това, новата корелация (Уравнение (1)) и тези на *Goosens* и *Riazi* и *Daubert* са разработени въз основа на голям обем данни. Ето защо, тяхното сравнение с данни, които не са включени в тяхното разработване, може да даде по-добра представа за тяхната способност за предсказване на молекулната маса. Това беше направено със 124 точки от данните, а статистическият анализ на това сравнение е обобщен в Таблица 12.

Таблица 12. Статистически анализ на новата емпирична корелация, разработена в настоящото изследване и корелациите на *Goosens*, *Riazi* и *Daubert*, и API за 124 точки от данните, които не са използвани при тяхното разработване.

	Стандартна грешка	Отн. стандартна грешка	%CAO
Нова емпирична корелация (този труд, тестови данни)	42.1	11.6	8.8
Goosens (1996)	56.7	15.6	12.1
Riazi и Daubert $MW \leq 700$ g/mol	52.7	14.5	8.7
API (2011)	47.1	13.0	9.0

Данните в Таблица 12 отново потвърждават най-доброто представяне на Уравнение (1), разработено в настоящата разработка, сред емпиричните корелации.

Тук си струва да се спомене, че 52 точки от данни (42%) от всички тестови 124 точки са докладвани като измерени с повторяемост от 15% [7]. Това може да обясни по-високата неточност на предсказването на молекулната маса за този тестов набор от данни в сравнение с тази, наблюдавана за цялото множество от 430 точки и показана в Таблица 10.

Измерването на молекулната маса на тежките фракции на нефта е трудна задача, свързана с грешка, достигаща до около 15%. Следователно, корелациите, които задоволително предсказват молекулната маса на различни нефтени флуиди, могат да бъдат подходящ заместител на измерването.

Сред изследваните в този труд корелации, съществуващи в литературата, три се отличават с по-добра прецизност на предсказване: тези на *Goosens*, *Riazi* и *Daubert*, и

API. Новата корелация, разработена в това изследване с използване на техника на нелинейна регресия, демонстрира по-висока точност на предсказване на молекулната маса в сравнение с трите споменати корелации.

Предсказването на молекулната маса с помощта на трислойна невронна мрежа (ИНМ) с модел на обучител чрез обратно разпространение показва значително по-добра точност от новата корелация, получена с нелинейна регресия. Това наблюдение отново потвърждава, че методът ИНМ може да предсказва свойствата на нефта с по-висока точност в сравнение с регресионните корелации.

В противовес на някои твърдения в литературата, че другите корелации, разработени след тези на *Lee-Kesler* и *Twu*, не показват никакви предимства, резултатите от това изследване показаха, че корелациите на *Goosens*, *Riazi* и *Daubert*, API и новата корелация предсказват молекулната маса с по-висока точност.

III. Сравнение на методите за предсказване на критична температура и критично налягане на нефтени флуиди и индивидуални въглеводороди

Базата данни от 176 чисти въглеводорода, критично оценена от *Hajipour* и *Satyro* [18], е използвана за целите на това изследване. Петте входни променливи, използвани за предсказване на критичната температура (T_c) и критичното налягане (P_c), са: температура на кипене (T_b), относителна плътност (SG), молекулна маса (MM), атомно съотношение Н/С и фактор на ацентричност (ω). Оценката на интеркритериалния анализ (ИКА) на данните за тези променливи, заедно с данните за критичната температура от гледна точка на μ - и ν -стойностите, е обобщена в Таблицы 13 и 14.

Таблица 13 μ -стойности от оценката на интеркритериалния анализ (ИКА) на данните за 176-те чисти въглеводорода, използвани в това изследване, с цел моделиране на критичната температура.

μ	T_b (K)	SG	MM	Съотн. Н/С	ω	T_c (K)
T_b (K)	1.00	0.77	0.89	0.31	0.81	0.94
SG	0.77	1.00	0.69	0.14	0.62	0.81
MM	0.89	0.69	1.00	0.39	0.82	0.86
Съотн. Н/С	0.31	0.14	0.39	1.00	0.40	0.28
ω	0.81	0.62	0.82	0.40	1.00	0.77
T_c (K)	0.94	0.81	0.86	0.28	0.77	1.00

Таблица 14 ν -стойности от оценката на интеркритериалния анализ (ИКА) на данните за 176-те чисти въглеводорода, използвани в това изследване, с цел моделиране на критичната температура.

ν	T_b (K)	SG	MM	Съотн. Н/С	ω	T_c (K)
T_b (K)	0.00	0.77	0.89	0.31	0.81	0.94
SG	0.77	0.00	0.69	0.14	0.62	0.81
MM	0.89	0.69	0.00	0.39	0.82	0.86
Съотн. Н/С	0.31	0.14	0.39	0.00	0.40	0.28
ω	0.81	0.62	0.82	0.40	0.00	0.77
T_c (K)	0.94	0.81	0.86	0.28	0.77	0.00

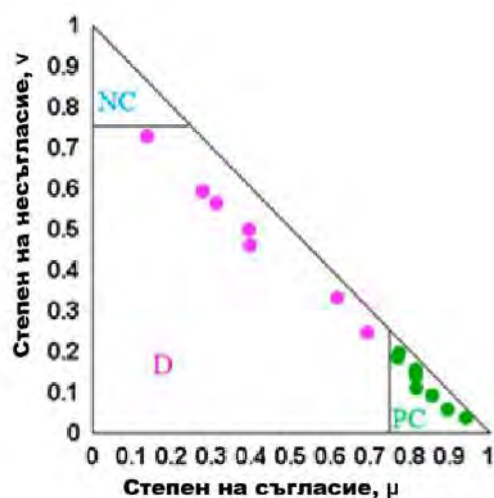
Данните в Таблицы 13 и 14 показват, че с изключение на атомното съотношение Н/С, всички останали четири свойства имат положителен консонанс с критичната температура и следователно могат да се използват за моделиране на критичната температура. По-точно, двойките T_b (K) – T_c (K): $\langle 0.94, 0.04 \rangle$ и $MM - T_c$ (K): $\langle 0.86, 0.09 \rangle$ са в положителен консонанс, докато двойките $SG - T_c$ (K): $\langle 0.81, 0.15 \rangle$ и $\omega - T_c$ (K): $\langle 0.77, 0.17 \rangle$ са в слаб положителен консонанс. Двойката „съотношение Н/С“ – T_c (K): $\langle 0.28, 0.59 \rangle$ е в слаб дисонанс.

Свойствата на двойката „съотношение Н/С“ – T_c (K) са неутрални и независими – те нямат зависимости или противоположно поведение. Следователно, връзките/свойствата на подобие между T_c (K) и T_b (K), MM, SG и ω са близки, положителни и стабилни. Това ни позволява да заключим, че те могат да се използват за целите на моделиране на критичната температура. Геометричните интерпретации на интуиционистичните множества на разсейване (ИМР) са обяснени в препратка [19]. Резултатите от ИКА имат формата на интуиционистични двойки на разсейване (ИДР), съдържащи степен на принадлежност и степен на непринадлежност (степени на съгласие и степени на несъгласие), и се визуализират в интерпретационния триъгълник на ИМР. Дискусия и визуализация на резултатите от ИКА според скалата от силен положителен консонанс до силен отрицателен консонанс е представена в препратка [20]. μ - и ν -стойностите от оценката на ИКА от данните за 176-те чисти въглеводорода, използвани в това изследване, с цел моделиране на критичната температура (Таблицы 13 и 14), са визуализирани в интерпретационния интуиционистичен триъгълник на разсейване, представен на Фигура 4.

Оценката на ИКА на данните за същите променливи, заедно с данните за критичното налягане от гледна точка на μ - и ν -стойностите, е обобщена в Таблицы 15 и 16.

От данните в Таблицы 15 и 16 е видно, че температурата на кипене, молекулната маса и фактора на ацентричност имат отрицателен консонанс с критичното налягане. За разлика от критичната температура, при която относителната плътност има положителен консонанс, в случая с критичното налягане относителната плътност е в

дисонанс с него. Съотношението H/C , подобно на критичната температура, също е в дисонанс с критичното налягане. Подобно на оценката на ИКА за променливи, които могат да повлияят на критичната температура, μ - и v -стойностите от оценката на ИКА на данните за 176-те чисти въглеводорода, използвани в това изследване с цел моделиране на критичното налягане, са визуализирани на Фигура 5.



Фигура 4. Резултати от прилагането на ИКА за критична температура, визуализирани в интерпретационния триъгълник на интуиционистките множества на разсейването.

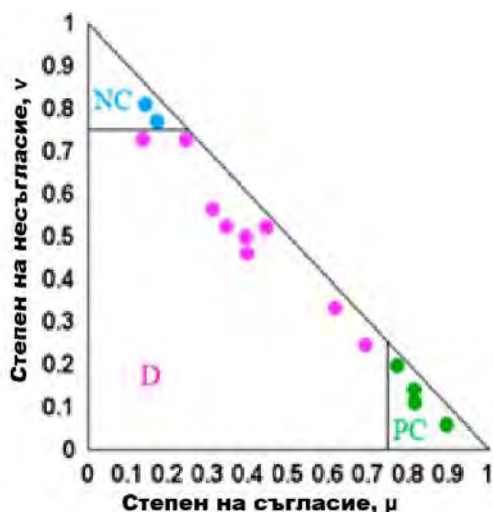
Таблица 15. μ -стойности от оценката на интеркритериалния анализ (ИКА) на данните за 176-те чисти въглеводорода, използвани в това изследване, с цел моделиране на критичното налягане.

μ	T_b (K)	SG	MM	Съотн. H/C	ω	P_c (kPa)
T_b (K)	1.00	0.77	0.89	0.31	0.81	0.24
SG	0.77	1.00	0.69	0.14	0.62	0.45
MM	0.89	0.69	1.00	0.39	0.82	0.17
Съотн. H/C	0.31	0.14	0.39	1.00	0.40	0.35
ω	0.81	0.62	0.82	0.40	1.00	0.14
P_c (kPa)	0.25	0.45	0.17	0.35	0.14	1.00

Таблица 16. v -стойности от оценката на интеркритериалния анализ (ИКА) на данните за 176-те чисти въглеводорода, използвани в това изследване, с цел моделиране на критичното налягане.

v	T_b (K)	SG	MM	Съотн. H/C	ω	P_c (kPa)
T_b (K)	0.00	0.19	0.06	0.56	0.14	0.73
SG	0.19	0.00	0.24	0.73	0.33	0.52
MM	0.06	0.24	0.00	0.50	0.11	0.77

Съотн. Н/С	0.56	0.73	0.50	0.00	0.46	0.52
ω	0.14	0.33	0.11	0.46	0.00	0.81
P_c (kPa)	0.75	0.52	0.77	0.52	0.81	0.00



Фигура 5. Резултати от прилагането на ИКА за критично налягане, визуализирани в интерпретационния триъгълник на интуиционистките множества на разсейването.

Точките в положителен консонанс са представени в долния десен ъгъл на интерпретационния триъгълник на интуиционистките множества на разсейването на Фигура 5. Точките в положителен консонанс (PC) са визуализирани със зелен цвят. Точките от данни в отрицателен консонанс (NC) са представени в горния ляв ъгъл на интерпретационния триъгълник на интуиционистките множества на разсейването. Точките от данни в отрицателен консонанс са оцветени в синьо. Всички останали точки са отбелязани като дисонанс (D). Те са представени в розов цвят на Фигури 4 и 5.

След регресия на данните бяха разработени следните емпирични корелации за предсказване на критичната температура и критичното налягане:

$$T_c = \exp(2.80205583 - 0.04315009 \ln(MW) \ln(SG)) NBP^{0.642034} SG^{0.562092} MW^{-0.037658} \quad (2)$$

$$P_c = \exp(4.32148877 - 0.40020677 \ln(MW) \ln(NBP)) NBP^{1.22481398} SG^{1.7724661} MW^{1.72111379} \quad (3)$$

Където:

MW е молекулната маса на въглеводорода, g/mol;

SG е относителната плътност на въглеводорода при 15.6 °C;

NBP е нормалната температура на кипене на въглеводорода, K;

T_c е критичната температура на въглеродорода, К;

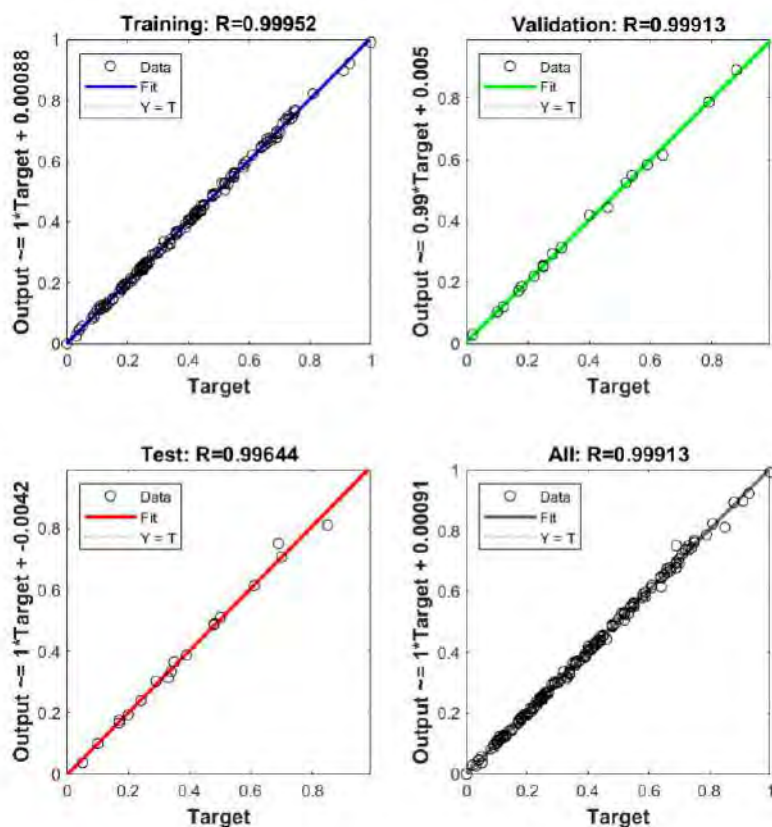
и P_c е критичното налягане на въглеродорода, kPa.

За разработването на новите корелации за предсказване на критичната температура T_c и критичното налягане P_c бе използван метод на нелинейна регресия с най-малки квадрати. Коефициентите на корелация R^2 на тези корелации са както следва:

- Корелация за критична температура (2): $R^2 = 0.9955$.
- Корелация за критично налягане (3): $R^2 = 0.9832$.

Тези високи стойности на R^2 показват отлично съответствие между прогнозираните и експерименталните стойности, демонстрирайки надеждността на новите емпирични модели.

Фигура 6 илюстрира съответствието на критичната температура, прогнозирана от ИНМ, спрямо измерената критична температура. Моделът с ИНМ демонстрира изключително висока точност в прогнозирането на критичната температура, с $R = 0.99913$ и стандартна грешка от 4.1 °С.



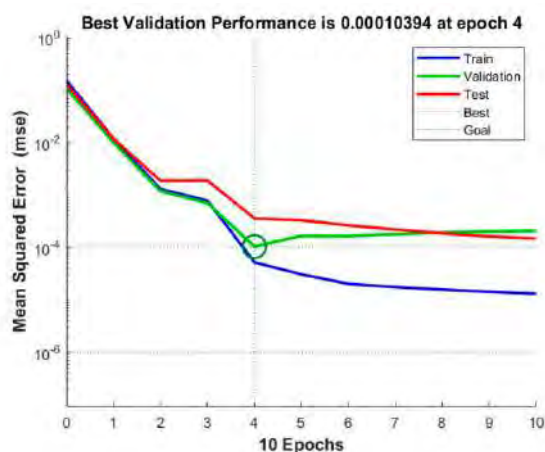
Фигура 6. Стойности на критичната температура, предсказани от ИНМ, спрямо експерименталните стойности за обучението, валидирането, тестването на целия набор от данни за 176 индивидуални въглеродорода.

Както е видно на Фигура 7, средната квадратична грешка от 0.00010394 бе постигната при епоха 4 при обучението на модела на изкуствената невронна мрежа (ИНМ).

Фигура 8 показва съответствието на критичното налягане, прогнозирано от ИНМ, спрямо измереното критично налягане. Моделът с ИНМ демонстрира изключително висока точност в прогнозирането на критичното налягане, с $R = 0.99913$ и стандартна грешка от 4.1 °C.

Фигура 9 показва, че средна квадратична грешка от 0.0019178 е постигната при епоха 10. Всички разработени досега корелации за изчисляване на критичната температура и критичното налягане, използват два параметъра – най-често нормалната температура на кипене (T_b) и относителната плътност (SG). За разлика от тях, корелациите и моделите с ИНМ, предложени в тази работа, въвеждат трети параметър: молекулната маса на въглеводорода (MW). Въпреки че молекулната маса може да бъде прогнозирана с помощта на T_b и SG , както е показано от *Stratiev и съавт.* [21], беше установено, че включването на MW значително повишава точността на прогнозите за критични свойства.

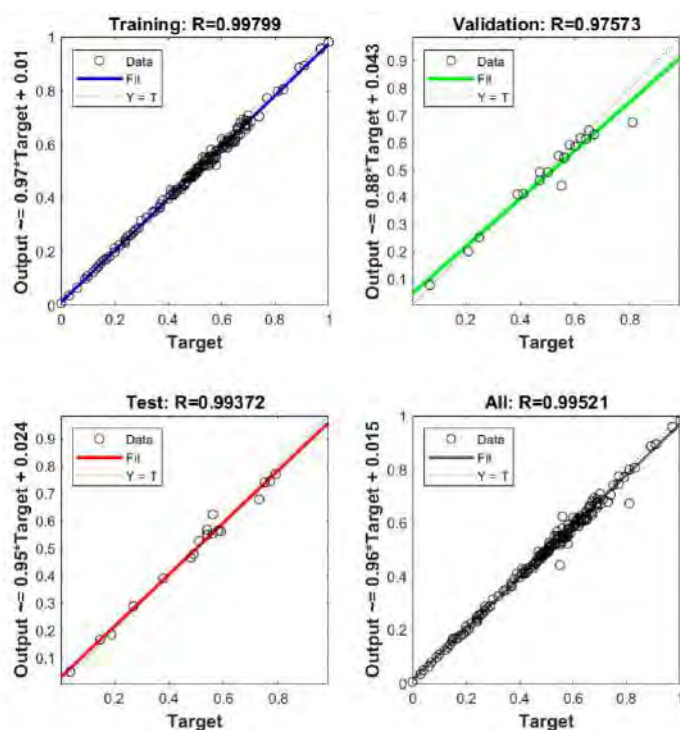
Таблица 17 предоставя подробна оценка на различните корелации, заедно с новата корелация (Уравнение (2)) и модела с ИНМ за предсказване на критична температура, за избрания набор от експериментални данни на въглеводороди.



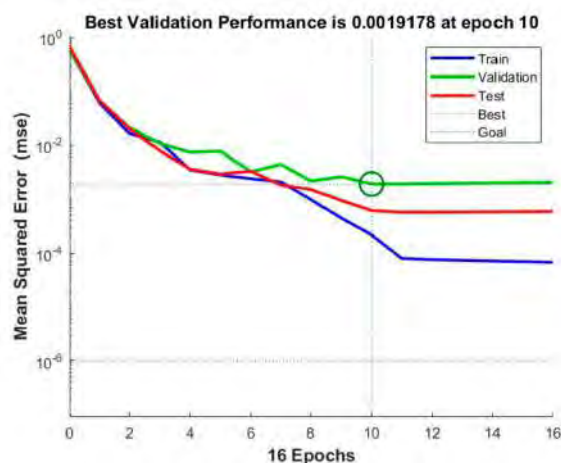
Фигура 7. Производителност на обучението на невронната мрежа за предсказване на критичната температура. Зеленият кръг показва точката, в която е получена минималната средна квадратична грешка.

Таблица 17. Статистически анализ на изследваните корелации за предсказване на критичната температура на въглеродороди.

Корелация	Стандартна грешка	Относителна стандартна грешка	Сума от квадратите на грешките	%САО	СОГ
Нова емпирична корелация (настоящият труд)	6.94	1.1	0.0195	0.74%	-4.62
Модел на ИНМ	4.1	0.66	0.006	0.39%	190.258
Winn-Mobil (1957)	9.74	1.6	0.0359	0.86%	-762.003
Cavett (1962)	9.99	1.6	0.0358	0.99%	-234.396
Lee-Kesler (1976)	7.35	1.2	0.0215	0.74%	-405.665
Riazi-Daubert (1980)	7.69	1.2	0.02341	0.75%	0.64
Riazi (1987)	8.205	1.3	0.0240	0.77%	412.145
Tsonopoulos (1986)	9.53	1.5	0.0312	0.88%	46.36
Twu (1987)	7.55	1.2	0.0212	0.73%	311.856
Lin-Chao (1984)	196.38	31.4	10.063	10.84%	-2896.87
Jianzhong et al. (1998)	7.95	1.3	0.0243	0.77%	392.453
Hosseiniifar (2014) от MW	20.84	3.3	0.1599	2.13%	-1016.19
Hosseiniifar (2014) от T _b	16.65	2.7	0.0845	1.47%	-673.57



Фигура 8. Стойности на критичното налягане, предсказани от ИНМ, спрямо експерименталните стойности за обучението, валидирането, тестването и целия набор от данни от 176 индивидуални въглеродорода.



Фигура 9. Производителност на обучението на невронната мрежа за предсказване на критичното налягане. Зеленият кръг показва точката, в която е получена минималната средна квадратична грешка.

Таблица 18 представя резултатите от оценката на различните корелации, заедно с новата (Уравнение (3)) и модела на Изкуствена невронна мрежа (ИНМ) за предсказване на критичното налягане за избрания набор от експериментални данни за въглеводороди.

Таблица 18. Статистически анализ на изследваните корелации при предсказване на критичното налягане на въглеводороди

Корелация	Стандартна грешка	Относителна стандартна грешка	Сума от квадратите на грешките	%CAO	COГ
Нова емпирична корелация (този труд)	138.016	6.8	0.5317	3.39%	0.25
Модел на ИНМ	91.7	3.44	0.170	2.12%	-1.14
Winn-Mobil (1957)	182.536	6.8	1.879	5.66%	6.62
Cavett (1962)	183.363	7.3	1.611	5.02%	6.51
Lee-Kesler (1976)	160.420	6.0	1.007	4.48%	2.04
Riazi-Daubert (1980)	180.936	6.8	1.524	5.50%	0.64
Riazi (1987)	358.963	13.5	4.095	7.39%	8.06
Tsonopoulos (1986)	210.334	7.9	2.342	6.81%	4.15
Twu (1987)	689.905	25.9	7.904	14.79%	-21.50
Lin-Chao (1984)	104181.9	3907.6	328 939.3	798.89%	730.10
Jianzhong et al. (1998)	182.262	6.8	2.18	6.08%	6.11
Hosseinfar (2014) от MW	224.501	8.4	1.7616	7.16%	1.39
Hosseinfar (2014) от Тъ	338.231	12.7	3.865	9.91%	-1.12

Изчислените критични свойства с помощта на оценените тук корелации бяха използвани за извършване на предсказване за налягането на парите при нормалната температура на кипене на всеки компонент от базата данни, като се използва

уравнението на състоянието на *Soave-Redlich-Kwong* (SRK) [22]. Предсказаните стойности на налягането на парите след това бяха сравнени с изчислената стойност, използвайки данните за критична температура и налягане от базата данни. Правилният резултат за всяка точка от данните е 101.325 kPa, което е нормалното атмосферно налягане. Статистическият анализ за всеки корелационен метод беше изчислен въз основа на тези предсказани стойности за налягането на парите. За извършване на сравнение, налягането на парите бе изчислено с помощта на уравнението на състоянието на *Soave-Redlich-Kwong* (SRK) [22] и уравнението на състоянието на *Lee-Kesler* [23], използвайки експерименталните критични свойства на веществата от базата данни. Тези уравнения са широко използвани в термодинамичното моделиране, но и те също имат присъщи грешки при предсказване на налягането на парите. Резултатите са обобщени в Таблица 19, която предоставя цялостен статистически анализ на изследваните корелации за предсказване на налягането на парите при нормални температури на кипене за въглеводородни компоненти.

Таблица 19. Статистически анализ на изследваните корелации при предсказване на налягането на парите при нормална температура на кипене за въглеводородните компоненти

Корелация	Стандартна грешка	Относителна стандартна грешка	Сума от квадратите на грешките	%CAO	COГ
Уравнение SRK с експерименталните критични свойства	2.329	6.649	0.092	1.21%	0.60
Уравнение Lee-Kesler с експерименталните критични свойства (за сравнение)	1.164	-9.565	0.0229	0.61%	-0.21
Нова емпирична корелация (тази работа)	8.705	20.35	1.284	6.46%	0.74
Winn-Mobil (1957)	16.482	0.889	4.604	8.13%	21.30
Cavett (1962)	14.037	1.9686	3.339	9.65%	11.00
Lee-Kesler (1976)	11.144	1.634	2.105	7.22%	10.07
Riazi-Daubert (1980)	9.473	-2.385	1.521	6.83%	-6.34
Riazi (1987)	9.532	-2.555	1.54	7.06%	-6.01
Tsonopoulos (1986)	9.611	3.818	1.565	7.16%	4.22
Twu (1987)	31.689	-1.172	17.019	20.45%	-35.59
Lin-Chao (1984)	10065.9	13.266	1687593.0	2483.99%	2373.21
Jianzhong et al. (1998)	9.165	-12.4707	1.4236	7.16%	-1.27
Hosseinfar (2014) от MW	36.318	2.301	22.35	22.54%	25.06
Hosseinfar (2014) от NBP	31.080	3.95	16.371	15.91%	13.19

Компонентите, за които са забелязани на големи отклонения принадлежат основно към следните категории:

- Разклонени алкени, като 3,3-диметил-1-бутен и 2,3-диметил-1-бутен.
- Цикло-алкани/алкени, в т.ч. циклохексен, циклохептан и циклооктан.
- Поли-заместени производни на бензена, например индан, п-диизопропил-бензен и 1,3,5-триетилбензен.
- Полиароматни съединения, като нафтаден и 1-метилнафтаден.
- Полициклични съединения, в т.ч. 1,1'-бициклопентил, декахидронафтаден, тетралин и триаконтан.
- Тежки алкани, като трикозан, тетракозан, хексакозан и хексатриакоктан.

Изброените компоненти показват най-високите отклонения в предсказването на критичното налягане. Те са предимно разклонени алкени, цикло-алкани/алкени, поли-заместени производни на бензена, полициклични съединения и тежки алкани.

III.1. Влияние върху предсказващата способност на корелациите

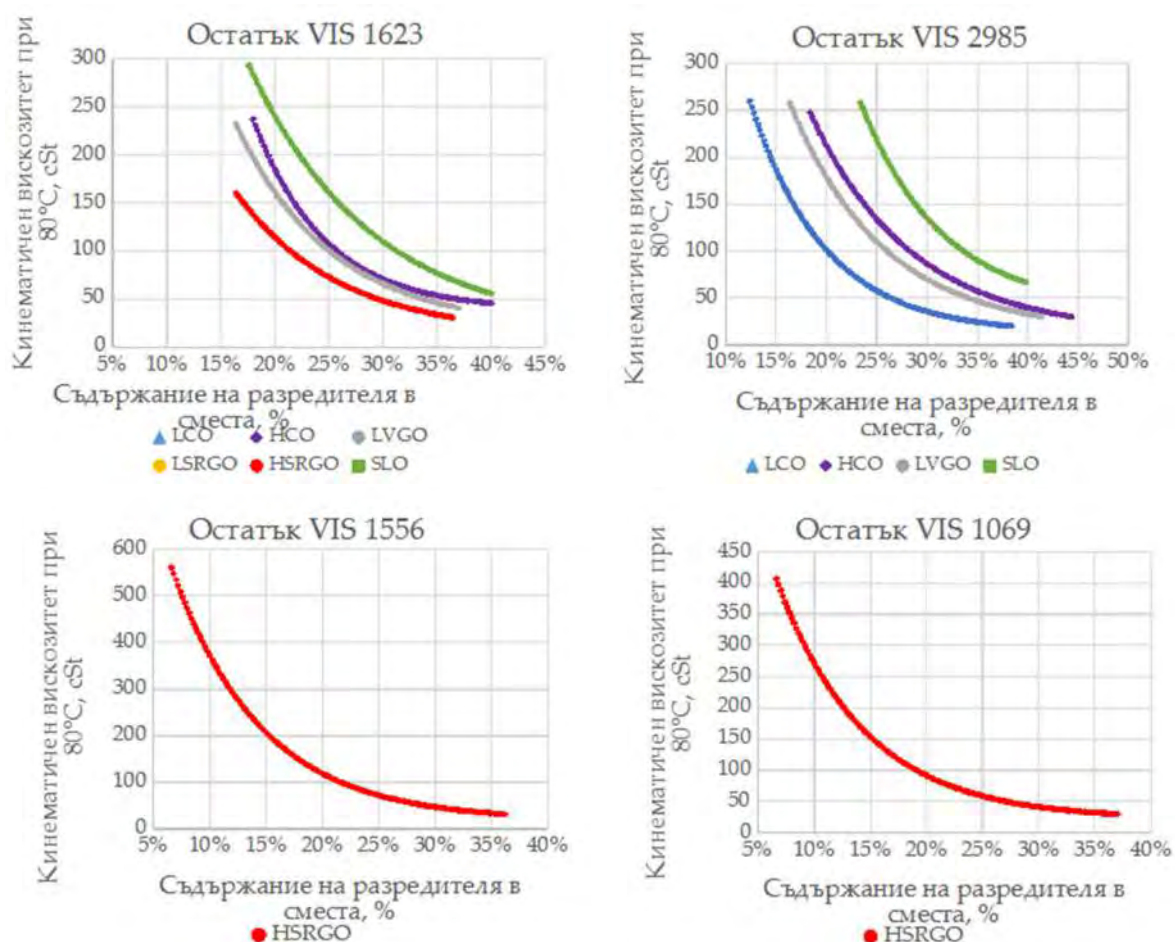
Нито една корелация не може да разреши всички проблеми с предсказването на критичното налягане и критичната температура за целия спектър от въглеводороди. Предложените корелации, въпреки че все още показват известни отклонения между експерименталните и изчислените стойности, демонстрират по-добра точност в сравнение с другите корелации, обсъдени в настоящото изследване. Това показва техния потенциален принос над съществуващите методи за предсказване на критична температура и критично налягане.

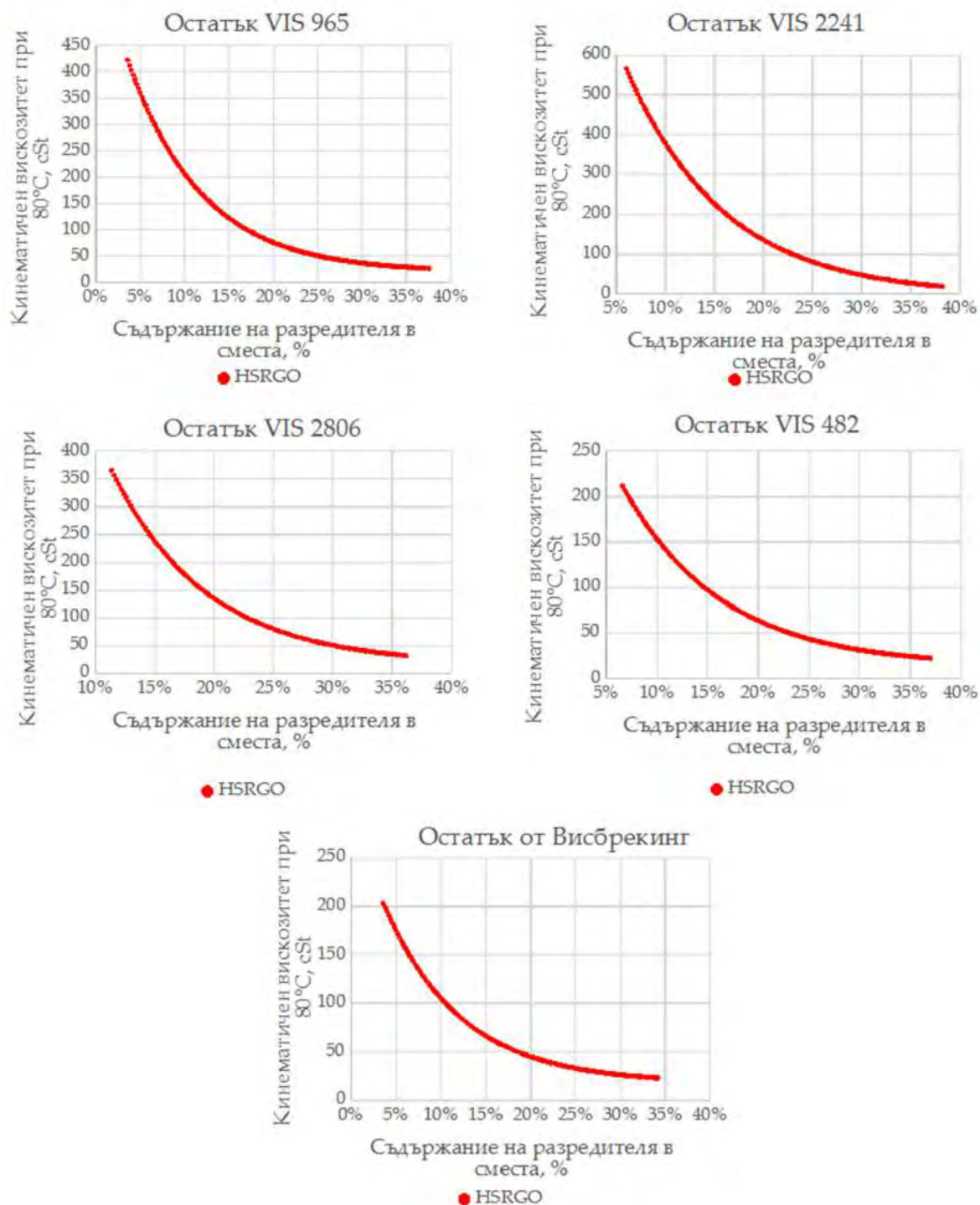
Новостта в корелациите, представени в настоящото изследване, е добавянето на още един параметър, който не е включен в предишните корелации, а именно молекулната маса. Моделът с ИНМ, в допълнение към молекулната маса, също използва фактора на ацентричност, което, както се вижда допълнително подобрява точността на изчисленията на критичните свойства. За нефтени фракции и генерирани псевдокомпоненти, молекулната маса може да бъде изчислена с по-висока прецизност, както е обсъдено в източник [24]. Причината за по-големите отклонения в предсказването на критичните свойства е сложността на молекулите на тези въглеводороди – включително по-голяма дължина на въглеводородната верига, нейната разклоненост, наличието на двойни връзки и наличието на ароматни пръстени. Входните параметри за корелациите не могат достатъчно добре да отчетат всички влияния, които структурата на въглеводорода оказва върху критичните свойства на съединенията.

IV. Предсказване на вискозитета на смеси от тежки нефтени фракции с разредители чрез емпирични корелации и изкуствени невронни мрежи

IV.1. Моделиране на вискозитета на смеси, съдържащи първични и вторични остатъци, и разредители чрез използване на емпирични корелации и ИНМ

Фигура 10 представя графики на изменението на вискозитета на смесите от изследваните девет остатъчни нефтени фракции с шестте разредителя като функция на концентрацията на разредителя в сместа. Данните, показани на Фигура 10, са обобщени в Таблица 20.





Фигура 10. Изменение на вискозитета на смеси от изследваните девет остатъчни фракции с шестте разредители, измерен с помощта на вискозиметър за специфичен вискозитет на Енглер, работещ в съответствие с изискванията на ASTM D1665. (Заглавието на всяка графика от Фигура 10 съдържа номер, показващ кинематичния вискозитет (mm^2/s) на остатъчната фракция, измерен при 80°C, като функция на концентрацията на разредителя в сместа).

Таблица 20. Съдържание на разредителя и вискозитет на сместа с тежката (остатъчна) нефтена фракция.

Nr	Смес		Съдържание на разредителя об.%	Вискозитет на сместа при 80°C. mm ² /s
	Остатък	Разредител		
1	Resid VIS 1623	ЛКГ от ККр	15	167.4
2	Resid VIS 1623	ЛКГ от ККр	20	97.2
3	Resid VIS 1623	ЛКГ от ККр	25	61.1
4	Resid VIS 1623	ЛКГ от ККр	30	37.6
5	Resid VIS 1623	ЛКГ от ККр	35	26.4
6	Resid VIS 1623	ЛКГ от ККр	40	21.9
7	Resid VIS 1623	ТКГ от ККр	20	189.7
8	Resid VIS 1623	ТКГ от ККр	25	92.7
9	Resid VIS 1623	ТКГ от ККр	30	77.3
10	Resid VIS 1623	ТКГ от ККр	35	54.2
11	Resid VIS 1623	ТКГ от ККр	40	38.6
12	Resid VIS 1623	ЛВГ	20	197.1
13	Resid VIS 1623	ЛВГ	25	123.9
14	Resid VIS 1623	ЛВГ	30	81.3
15	Resid VIS 1623	ЛВГ	35	59.1
16	Resid VIS 1623	ЛВГ	40	40.9
17	Resid VIS 1623	Лек ПД газьол	10	278.7
18	Resid VIS 1623	Лек ПД газьол	15	133.5
19	Resid VIS 1623	Лек ПД газьол	20	77.8
20	Resid VIS 1623	Лек ПД газьол	25	46.5
21	Resid VIS 1623	Лек ПД газьол	30	29.9
22	Resid VIS 1623	Лек ПД газьол	35	21.4
23	Resid VIS 1623	Тежък ПД газьол	20	144.4
24	Resid VIS 1623	Тежък ПД газьол	25	94.6
25	Resid VIS 1623	Тежък ПД газьол	30	63.0
26	Resid VIS 1623	Тежък ПД газьол	35	42.6
27	Resid VIS 1623	Тежък ПД газьол	40	31.3
28	Resid VIS 1623	Шлам ОТ ККр	20	242.4
29	Resid VIS 1623	Шлам ОТ ККр	25	159.5
30	Resid VIS 1623	Шлам ОТ ККр	30	110.6
31	Resid VIS 1623	Шлам ОТ ККр	35	79.2
32	Resid VIS 1623	Шлам ОТ ККр	40	56.2
33	Resid VIS 2985	ЛКГ от ККр	20	117.1
34	Resid VIS 2985	ЛКГ от ККр	25	70.0
35	Resid VIS 2985	ЛКГ от ККр	30	42.5
36	Resid VIS 2985	ЛКГ от ККр	35	29.0
37	Resid VIS 2985	ЛКГ от ККр	40	20.8
38	Resid VIS 2985	ТКГ от ККр	20	220.7
39	Resid VIS 2985	ТКГ от ККр	25	141.0

40	Resid VIS 2985	TKГ от ККр	30	88.8
41	Resid VIS 2985	TKГ от ККр	35	59.8
42	Resid VIS 2985	TKГ от ККр	40	41.9
43	Resid VIS 2985	TKГ от ККр	45	30.2
44	Resid VIS 2985	ЛВГ	20	220.7
45	Resid VIS 2985	ЛВГ	25	141.0
46	Resid VIS 2985	ЛВГ	30	88.8
47	Resid VIS 2985	ЛВГ	35	59.8
48	Resid VIS 2985	ЛВГ	40	41.9
49	Resid VIS 2985	ЛВГ	45	30.2
50	Resid VIS 2985	Шлам ОТ ККр	25	225.6
51	Resid VIS 2985	Шлам ОТ ККр	30	136.1
52	Resid VIS 2985	Шлам ОТ ККр	35	93.7
53	Resid VIS 2985	Шлам ОТ ККр	40	67.6
54	Resid VIS 1556	Тежък ПД газьол	9	485.4
55	Resid VIS 1556	Тежък ПД газьол	13	300.1
56	Resid VIS 1556	Тежък ПД газьол	17	209.0
57	Resid VIS 1556	Тежък ПД газьол	20	158.6
58	Resid VIS 1556	Тежък ПД газьол	23	117.8
59	Resid VIS 1556	Тежък ПД газьол	26	88.5
60	Resid VIS 1556	Тежък ПД газьол	29	66.6
61	Resid VIS 1556	Тежък ПД газьол	35	42.6
62	Resid VIS 1556	Тежък ПД газьол	40	30.8
63	Resid VIS 1069	Тежък ПД газьол	9.1	348.3
64	Resid VIS 1069	Тежък ПД газьол	13.0	224.9
65	Resid VIS 1069	Тежък ПД газьол	16.7	160.8
66	Resid VIS 1069	Тежък ПД газьол	20.0	116.7
67	Resid VIS 1069	Тежък ПД газьол	23.1	90.0
68	Resid VIS 1069	Тежък ПД газьол	25.9	70.0
69	Resid VIS 1069	Тежък ПД газьол	28.6	57.1
70	Resid VIS 1069	Тежък ПД газьол	35.0	38.2
71	Resid VIS 1069	Тежък ПД газьол	40.0	28.2
72	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	4.8	399.4
73	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	9.1	260.6
74	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	13.0	153.4
75	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	16.7	128.6
76	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	20.0	94.1
77	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	23.1	78.2
78	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	25.9	59.3
79	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	28.6	49.4
80	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	35.0	34.1
81	Resid VIS 765	Тежък ПД газьол	40.0	24.8
82	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	9.1	472.0
83	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	15.0	302.3

84	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	16.7	250.5
85	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	20.0	176.0
86	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	23.1	127.1
87	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	25.9	98.2
88	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	28.6	77.1
89	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	30.0	68.5
90	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	35.0	48.5
91	Resid VIS 2241	Тежък ПД газьол	40.0	33.0
92	Resid VIS 2806	Тежък ПД газьол	15	302.3
93	Resid VIS 2806	Тежък ПД газьол	20	171.5
94	Resid VIS 2806	Тежък ПД газьол	25	110.8
95	Resid VIS 2806	Тежък ПД газьол	30	68.5
96	Resid VIS 2806	Тежък ПД газьол	40	32.6
97	Resid VIS 482	Тежък ПД газьол	15	110.4
98	Resid VIS 482	Тежък ПД газьол	20	77.1
99	Resid VIS 482	Тежък ПД газьол	30	36.3
100	Resid VIS 482	Тежък ПД газьол	35	28.9
101	Resid VIS 482	Тежък ПД газьол	40	23.0
102	Resid VIS 482	Тежък ПД газьол	25	53.4
103	Resid VIS 482	Тежък ПД газьол	10	173.4
104	Остатък от висбрекинг	Тежък ПД газьол	5	190.4
105	Остатък от висбрекинг	Тежък ПД газьол	10	116.3
106	Остатък от висбрекинг	Тежък ПД газьол	15	80.8
107	Остатък от висбрекинг	Тежък ПД газьол	20	55.6
108	Остатък от висбрекинг	Тежък ПД газьол	25	40.0
109	Остатък от висбрекинг	Тежък ПД газьол	35	23.7

Точките от данни за всяка смес са интерполирани чрез експоненциална функция във формата на уравнение (4). Таблица 21 представя стойностите на параметрите на уравнение (4) (А, В и С) за изследваните 17 смеси от тежки фракции.

$$VIS_{Blend} = A \times \exp(B \times vol.\%_{Diluent}) + C \quad (4)$$

където:

- VIS_{Blend} = Вискозитет на сместа тежка фракция – разредител при 80°C, mm²/s;
- А, В, С = параметри на уравнението;
- Vol.%_{Diluent} = обеман процент на концентрацията на разредителя в сместа тежка фракция – разредител.

Таблица 21 Стойности на регресионните коефициенти А, В и С от уравнение (89), коефициент на детерминираност (R^2), относително средно абсолютно отклонение (%ОСАО) на уравнение (89) и диапазон на изменение на концентрацията на разредителя в сместа от тежка остатъчна фракция.

№	Смес Остатък +Разредител	А	В	С	R^2	%ОСАО	Диапазон на концентрация на разредителя, об.%
1	VIS1623/Лек ПД газьол	1064.36	-0.171	16.483	0.9970	2.8	8.2—30.2
2	VIS1623/ЛКГ от ККр	900.16	-0.126	12.571	0.9995	2.2	14—38.1
3	VIS1623/Тежък ПД газьол	819.65	-0.104	12.587	1.0000	0.6	17.5—36.2
4	VIS1623/ЛВГ	1361.29	-0.113	20.471	1.0000	1.2	18—37
5	VIS1623/ТКГ от ККр	2999.99	-0.151	38.441	0.9989	8.9	19.8—39.7
6	VIS1623/Шлам от ККр	1303.70	-0.088	17.807	1.0000	0.8	19.9—39.9
7	VIS2985/ЛКГ от ККр	1316.86	-0.135	12.769	0.9996	1.2	13.9—37.8
8	VIS2985/ЛВГ	1424.54	-0.108	14.169	0.9999	0.7	17.9—41.6
9	VIS2985/ТКГ от ККр	1465.28	-0.100	12.569	0.9998	0.7	19.6—44.4
10	VIS2985/Шлам от ККр	4000.00	-0.124	38.033	1.0000	0.9	24.7—39.6
11	VIS2985/Тежък ПД газьол	1458.43	-0.125	16.634	0.9999	1.4	13—36
12	VIS1556/Тежък ПД газьол	1243.95	-0.126	18.552	0.9927	3.0	7.8—36.1
13	VIS1069/Тежък ПД газьол	894.16	-0.128	22.173	0.9992	1.9	7.9—36.2
14	VIS482/Тежък ПД газьол	390.07	-0.103	13.701	0.9988	1.4	8.7—36.4
15	VIS965/Тежък ПД газьол	620.20	-0.120	19.959	0.9959	3.7	4.1—36.3
16	VIS2241/Тежък ПД газьол	1041.08	-0.101	-3.103	0.9952	6.3	7.8—36.1
17	Висбрекинг остатък/Тежък ПД газьол	282.36	-0.117	17.798	0.9979	2.2	4.2—31

Данните в Таблица 21 показват отлично съответствие на уравнение 4 с експерименталните данни от измерванията на вискозитета на изследваните 17 смеси от тежки нефтени фракции. Този резултат е в съответствие с резултатите, докладвани в литературните източници[25,26,27,28] и в друго скорошно изследване[29], и предполага, че ефектът от изменението на концентрацията на разредителя върху вискозитета е подобен на този от изменението на температурата, показвайки експоненциална зависимост от температурата. Следователно, формата на корелацията, предсказваща вискозитета на смеси от тежки фракции с разредители, може да бъде подобна на тази, която предсказва вискозитета като функция на температурата. По този начин, формата на модифицираното двойно-логаритмично уравнение на *Walther*, обсъдено в изследването на *Aboul-Seoud* и *Moharam*[30] за предсказване на вискозитета на петролни флуиди като функция на температурата, може да се използва като начална точка за оптимизация на съответствието на данните. Това може да обясни ниската грешка при предсказването на вискозитета на четири сурови нефта, смесени с дизелово гориво в различни съотношения, докладвана от *Centeno и съпр.*[31], чрез използването на корелацията на *Walther* за смесване с допълнителен параметър.

Освен 21-те корелации, взети от литературата, в настоящото изследване беше разработена още една нова корелация, използвайки системата за компютърна алгебра (CAS) Maple и функцията NLPsolve с модифициран нютонів итеративен метод, както е описано в [32]. Тя има формата на уравнение (5).

$$VR \text{ blend viscosity} = 10^{10^{\left(\frac{46.92799 - VBI_{blend}}{36.24710}\right)}}$$

$$VBI_{blend} = \sum_{i=1}^n x_i VBI_i$$

$$VBI_i = 46.79831 - 35.361828 \times \log \log(CST_i + 0.89265) \quad (5)$$

Където:

VR blend viscosity – вискозитет на сместа на тежката фракция и разредителя, mm²/s;

VBI_{blend} – индекс на вискозитета на сместа;

VBI_i – индекс на вискозитета на i-тия компонент на сместа;

CST_i – кинематичен вискозитет на индивидуалната нефтена фракция при 80 °C, mm²/s.

В допълнение на това, беше разработен модел за вискозитета на смеси с помощта на изкуствена невронна мрежа (ИНМ). Една от силните страни на невронните мрежи е, че те могат да възприемат информация и след това да правят прогнози. Изкуствените невронни мрежи (ИНМ) имат няколко способности, които ги правят ефективни за предсказване на параметри.

Изчислените статистически параметри с помощта на различните корелации за оценка на точността на предсказване на вискозитета на 109-те смеси от тежки фракции са обобщени в Таблица 22. От данните става ясно, че моделът с ИНМ се характеризира с най-висока точност на предсказване на вискозитета, която е значително по-добра от тази на най-добрата емпирична корелация (уравнение (3)). Този резултат е в съгласие с резултатите, докладвани от *Ssebadduka и сътр.*[33], които показват, че %CAO на модела с ИНМ е 4,7 пъти по-нисък в сравнение с този на най-добрата емпирична корелация.

Таблица 22. Статистически анализ на изследваните методи за предсказване на вискозитета на смеси от тежки фракции, получени с вискозиметър за специфичен вискозитет на Енглер.

№	Модел	СГ	ОСГ	СКГ	%CAO	СОГ	АО	Макс.откл.
1	Arrhenius	58622.0	51906.2	617.1	213.8	-23517.9	198.3	671.0
2	Bingham	18808.7	16653.9	85.8	88.1	9696.3	102.6	460.8
3	Chirinos	2158.7	1911.4	7.2	22.1	-1688.6	27.5	261.6
4	Cragoe	2954.6	2616.1	14.5	33.0	-3618.6	36.9	263.7
5	Reid	21347.2	18901.6	100.1	95.3	10485.4	110.0	483.0
6	Линейно правило на смесване	1807542.2	1600467.1	61551.0	1771.4	-194848.9	1193.4	2358.9
7	Chevron с VBI	2832.2	2507.8	13.5	31.5	-3451.6	35.3	263.1
8	Refutas с VBI	2541.7	2250.5	9.2	25.0	-2210.2	30.7	274.1
9	Al-Mulla с VBI	454487.8	402421.0	1071.5	278.9	-30676.4	400.4	3534.2
10	Walter с 1 параметър	597.1	528.7	2.2	10.7	571.9	11.9	147.8
11	Lederer с 1 параметър	753.8	667.4	3.2	13.9	425.3	16.5	128.9
12	Shu с 1 изчислен параметър	10216.7	9046.2	495.7	127.9	-12124.0	84.3	290.9
13	Gao&Li с 1 параметър	12316.7	10905.7	32.0	47.0	3716.5	69.2	427.0
14	Правило на смесване по степенен закон	482.7	427.4	2.0	11.6	409.0	14.6	83.1
15	Miadonye	22167.2	10522.2	17.2	76.4	1933.7	130.7	264.2
16	Правило на смесване с двоен логаритъм	1793.7	1588.2	16.5	34.5	3491.9	32.6	171.4
17	Правило на смесване с двоен натурален логаритъм	3432.9	3039.6	14.9	32.0	-3207.9	37.3	297.3
18	Mehrota без параметри на взаимодействие	108379.9	95963.7	1452.8	320.9	-34978.7	278.0	862.8
19	Правило на смесване с 4-ти корен	1252.2	1108.7	6.9	22.1	-1627.1	23.4	171.3
20	Stratiev и сътр. (2008)	494.8	438.1	1.3	9.0	-477.3	11.0	175.6
21	Kolev и сътр.	395.7	350.3	1.2	8.2	358.9	9.4	159.7
22	Нова корелация (този труд)	254.1	225.0	0.8	6.7	218.4	8.3	104.8
23	Изкуствена Невронна Мрежа	30.5	27.0	0.2	2.2	16.3	2.6	27.5

Тук си струва да се спомене, че когато същият модел с ИНМ използва стойността на самия вискозитет на сместа като изход на ИНМ, вместо неговия логаритъм,

стойността на %СаО е 8,6%. Това подчертава важноста на вида на изхода на ИНМ при моделирането.

Сред емпиричните корелации, изследвани в това проучване, от данните в Таблица 22 се вижда, че най-добрите емпирични корелации са тези, базирани на линеаризираната форма на уравнението на *Walther*, използващи концепцията за индекса на смесване на вискозитета.

IV.2. Проверка на корелацията с индекс на вискозитета (VBI) и модела с ИНМ за предсказване на вискозитета на смеси, съдържащи вакуумен остатък от хидрокрекинг

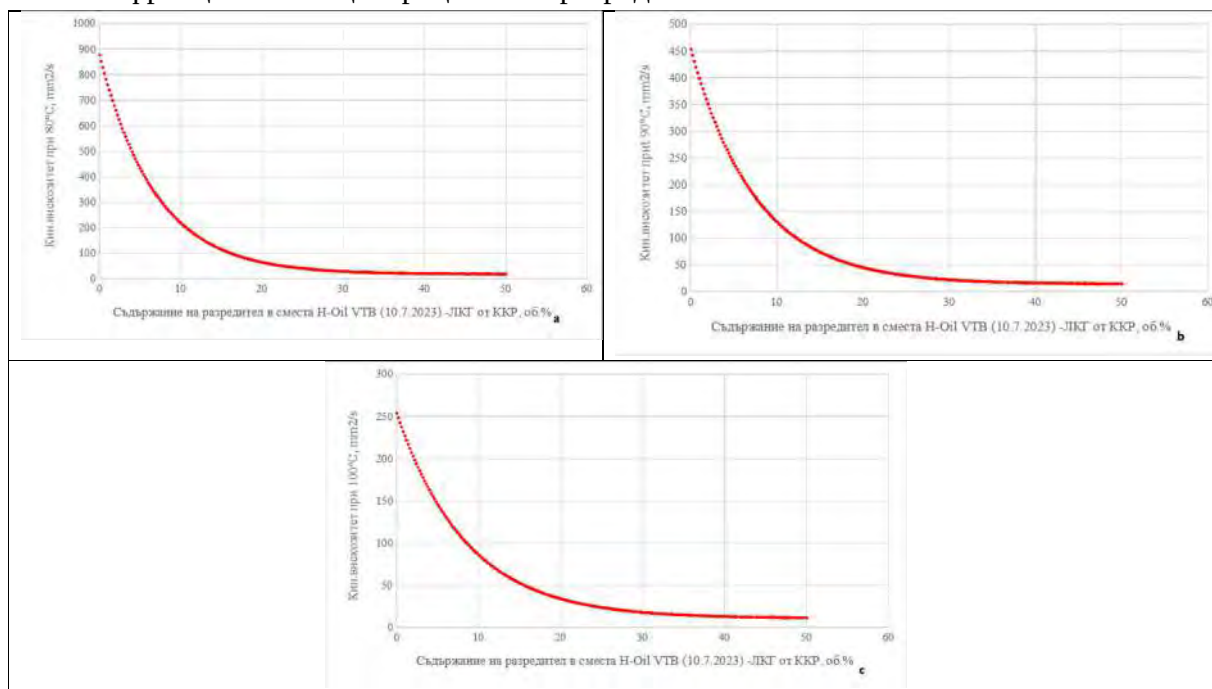
Данните, обсъдени в точка IV.1, се отнасят до вакуумни остатъчни фракции, получени от различни сурови нефтове и смеси от сурови нефтове, преработвани в нефтена рафинерия. Обикновено между 60 и 100% от преработваната в рафинерията на ЛНБ смес от суров нефт е съдържала руския сорт Urals. За да се тества приложимостта на най-добрите емпирични корелации, установени в точка IV.4.1, за остатъчни фракции с напълно различни свойства, бяха смесени два отделни вакуумни остатъка от хидрокрекинг инсталация (H-Oil VTB) с четири газьолни фракции от каталитичен крекинг и бяха получени 24 смеси. Вискозитетът на смесите при температури в диапазона 80°C – 145°C беше измерен в съответствие с изискванията на стандарт ASTM D1665. Таблица 23 представя данни за характеристиките на двата изследвани H-Oil VTB и четирите газьолни фракции от каталитичен крекинг.

Таблица 23. Свойства на двата вакуумни остатъка от хидрокрекинг инсталацията (H-Oil VTB) и четирите газьола от ККр, използвани за приготвяне на 23 смеси.

Свойства на H-Oil VTB/Разредителя	H-Oil VTB 5.5 2023	H-Oil VTB 10.7.2023	ЛКГ от ККР	ТКГ-1 от ККР	ТКГ-2 от ККР	Шлам от ККР
Плътност при 15 °C, g/cm ³	1.0721	1.0009	0.9412	1.036	1.0336	1.1146
Кинематичен вискозитет при 80 °C, °mm ² /s	4901	877	1.35	4.42	2.91	56.7
Кинематичен вискозитет при 90 °C, °mm ² /s		453	1.24			
Кинематичен вискозитет при 100 °C, °mm ² /s		254	1.11			
Кинематичен вискозитет при 120 °C, °mm ² /s	304	96			1.31	14.6
Кинематичен вискозитет при 130 °C, °mm ² /s	193				1.14	
Кинематичен вискозитет при 135 °C, °mm ² /s	149				1.07	
Кинематичен вискозитет при 140 °C, °mm ² /s	117				1.00	
Кинематичен вискозитет при 145 °C, °mm ² /s	96				0.94	
Температура на омекване, °C	50.3					
Наситени, мас. %	19.7	26.2				

Ароматни, wt.%	54.1	52.0				
Смоли, wt.%	7.7	8.1				
C ₇ асфалтени, wt.%	29.4	13.7				
C ₅ асфалтени, wt.%	36.3	21.9				
Високотемпературна симулантна дестилация, мас.%(ASTM D-7169)						
НК 0.5	362	407	138	202	196	196
10	480	514	188	275	267	341
30	554	565	220	306	296	383
50	590	598	234	328	321	413
70	631	638	255	354	344	444
90	698	697	279	391	379	487
95	726	719	290	410	397	506
КК 99.5	834	774	333	452	446	539

Фигура 11 показва графики на изменението на вискозитета като функция на концентрацията на разредителя за смесите вакуумен остатък от хидрокрекинг (Н-Oil VTB (10.7.2023) – ЛКГ от ККр при три различни температури: 80, 90 и 100°C. Тези данни отново потвърждават експоненциалната зависимост на вискозитета на сместа на тежката фракция от концентрацията на разредителя.



Фигура 11. Зависимост на вискозитета на смеси от вакуумен остатък от хидрокрекинг (Н-Oil VTB) (10.7.2023) – ЛКГ от ККр, измерен при 80°C (а), 90°C (б) и 100°C (с), от концентрацията на ЛКГ от ККр

Данните в Таблица 24 показват отличното съответствие на уравнение (5) с експерименталните данни от измерванията на вискозитета на изследваните смеси с вакуумен остатък от хидрокрекинг (H-Oil VTB). Следователно, може да се очаква, че моделът с индекс на смесване на вискозитета също ще бъде подходящ за смеси с вакуумен остатък от хидрокрекинг (H-Oil VTB).

Уравнение (6), използвано в настоящото изследване, разработено от *Kolev и съпр.* [17] има следният вид:

$$VR\ Blend\ Viscosity = 10^{10 \left(\frac{41.10743 - VBI\ blend}{49.08258} \right)} - 0.8$$

$$VBI\ blend = \sum_i^n x_{vi} VBI_i \quad (6)$$

$$VBI_i = 41.10743 - 49.08258 \times \log \log (CST_i + 0.8)$$

Таблица 24. Стойности на регресионните коефициенти А, В и С от уравнение (4), коефициент на детерминираност (R^2), относително средно абсолютно отклонение (%ОСАО) на уравнение (4) и диапазон на изменение на концентрацията на разредителя в сместа вакуумен остатък от хидрокрекинг (H-Oil VTB) (10.7.2023) – ЛКГ от ККр.

№	Температура на измерване	А	В	С	R^2	%ОСАО	Диапазон на концентрацията на разредителя, об.%
1	80°C	859.47	-0.145	17.233	0.9971	4.8	5–50
2	90°C	439.56	-0.133	13.941	0.9878	6.9	5–50
3	100°C	243.08	-0.117	10.704	0.9929	5.1	5–50

Прилагането на най-добрите емпирични корелации, установени в т. IV.1., за предсказване на вискозитета на смеси от вакуумен остатък от H-Oil (H-Oil VTB) – газьоли от Каталитичен крекинг, беше тествано спрямо данните за 24 смеси в температурния диапазон 80 – 145°C. Сравнителни графики на измерения спрямо изчисления по уравнения (6) и (5) вискозитет на смеси от H-Oil VTB – газьоли от Каталитичен крекинг са представени на Фигури 12a и 12b. Тези данни показват, че уравнение (6) се представя по-добре от уравнение (5).

Сравняването на %ОСАО и СКГ от прилагането на уравнения (6) и (5) за предсказване на вискозитета на смеси H-Oil VTB – газьоли от Каталитичен крекинг (Фигури 12a и 12b) с параметрите от Таблица 25 показва, че предсказването на вискозитета на е по-малко точно в сравнение с това за смеси от прякодестилатен вакуумен остатък с разредител. Също така е видно, че уравнение (5), което е най-добрата

емпирична корелация за предсказване на вискозитета на смеси от прякодестилатен вакуумен остатък с разредител, изглежда се представя по-зле от уравнение (6) за смесите от H-Oil VTB – газьоли от Каталитичен крекинг.

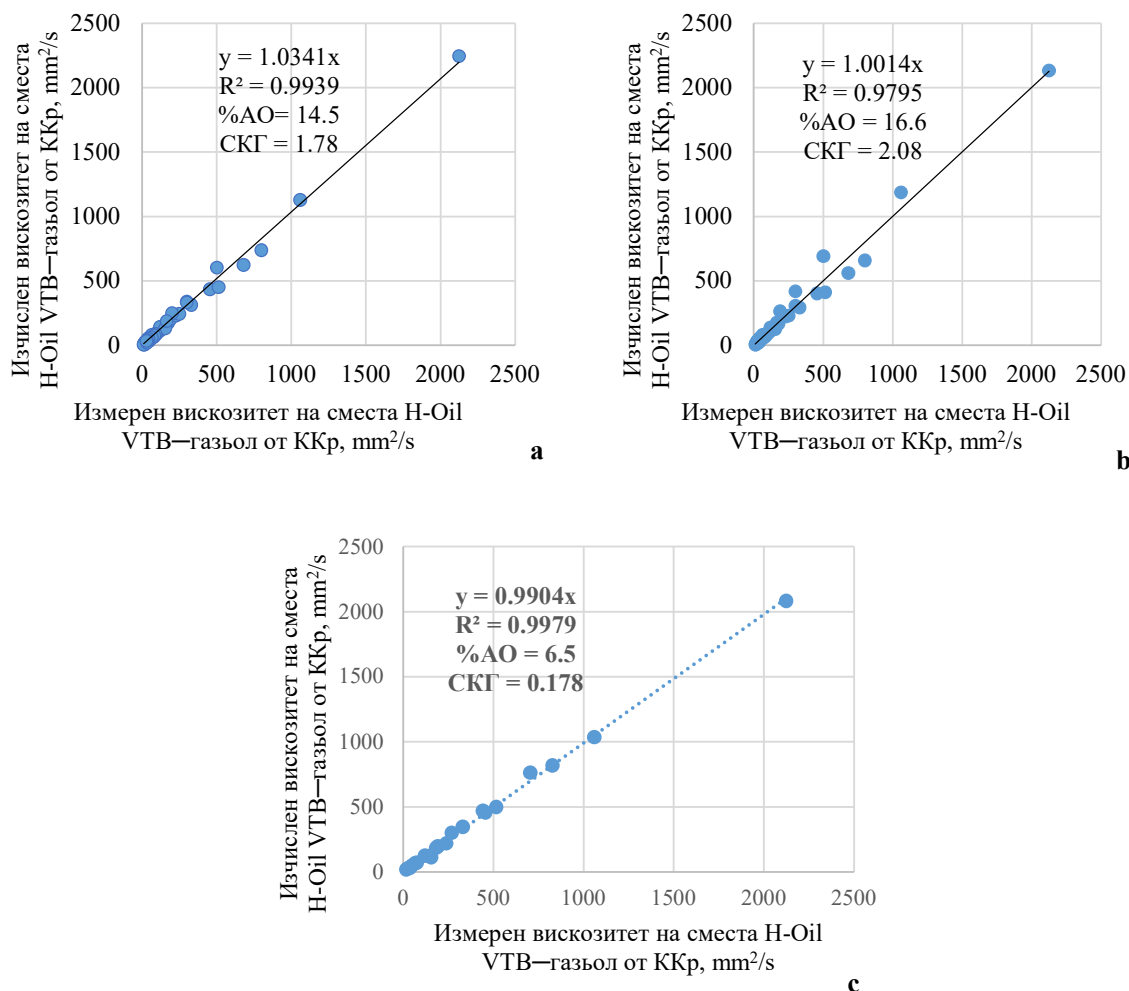
Това предполага, че спецификата на взаимодействията между смесваните фракции влияе на точността на предсказване на уравнение (5), и че параметрите на уравнението се налага да бъдат оптимизирани, за да се намали грешката на прогнозата.

Таблица 25. Обобщение на стойностите на наклона, коефициента на детерминация R^2 на сравнителните графики на измерения спрямо предсказан вискозитет на смеси от тежки фракции, заедно с относително средно абсолютно отклонение (%ОСАО) и стандартна грешка (СГ).

№	1		2		3		4	
	Rahmes и Nelson (37.8°C)	Rahmes и Nelson (98.9°C)	Faris и сътр.		Shu		Centeno и сътр. (API = 9.89)	
	Ур.(6)	Ур.(6)	Ур.(6)	Мод. Ур.(6)	Ур.(6)	Мод. Ур.(6)	Ур.(6)	Мод. Ур.(6)
Наклон	1.045	0.9972	0.9304	0.9706	0.7635	1.1402	0.5769	0.8019
R^2	0.9974	0.9985	0.9302	0.8963	0.9488	0.9546	0.9258	0.906
%ОСАО	3.87	1.75	12.3	10.5	43.5	10.1	27.9	11.7
СГ	86.4	0.05	974	865	1.2×10^9	0.8×10^9	2234	894
СКГ	0.2	0.04	0.441	0.568	4.52	0.40	1.91	0.50
Параметри на модела								
a	0.8	0.8	0.8	2.931	0.8	5.097	0.8	1.3033
b	41.10743	41.10743	41.10743	5.558	41.10743	92.732	41.10743	3.5588
c	49.08258	49.08258	49.08258	1.00	49.08258	1.00	49.08258	1.00

Таблица 25. (продължение)

№	5		6		7	
	Centeno и сътр. (API = 12.42)	Centeno и сътр. (API = 15.93)	Centeno и сътр. (API = 21.31)		Centeno и сътр. (API = 12.42)	
	Ур.(6)	Мод. Ур.(6)	Ур.(6)	Ур.(6)	Мод. Ур.(6)	Ур.(6)
Наклон	0.4737	0.9559	0.7811	0.4737	0.9559	0.7811
R^2	0.9807	0.9958	0.9872	0.9807	0.9958	0.9872
%ОСАО	27.5	4.8	15.2	27.5	4.8	15.2
СГ	15610	270	1086	15610	270	1086
СКГ	2.40	0.10	0.87	2.40	0.10	0.87
Параметри на модела						
a	0.8	2.05	0.8	0.8	2.05	0.8
b	41.10743	2.15	41.10743	41.10743	2.15	41.10743
c	49.08258	1.00	49.08258	49.08258	1.00	49.08258



Фигура 12. Сравнителни графики на измерения спрямо изчисления вискозитет на смеси H-Oil VTB – газьоли от ККр чрез използване на уравнение 6 (а), уравнение 5 (b) и модел с ИНМ (с).

От данните на Фигура 12с става ясно, че моделът с ИНМ отново превъзхожда емпиричните корелации. Подобно на емпиричните корелации, моделът с ИНМ също предсказва вискозитета на смеси H-Oil VTB – газьоли от ККр с по-ниска точност в сравнение със смеси от вакуумен остатък от пряка дестилация с разредител.

IV.3. Проверка на корелацията с индекс на вискозитета (VBI) за предсказване вискозитета на смеси от тежки нефтове.

Експерименталните данни за вискозитета, генерирани в това изследване и използвани в т. IV.1 и IV.2, показваха изменение на вискозитета в диапазона 260 – 4901 mm²/s при 80°C, докато емпиричните корелации, налични в литературата, са разработени с използване на данни за вискозитета на нефтени фракции, вариращ в диапазона между 31.9 mm²/s при 37.8°C и 1 673 698 mm²/s при 25°C. Имайки предвид, че тежките и извънредно тежки сурови нефтове имат вискозитет между 100 и 10 000 cSt,

бе взето решение да се оцени способността на корелацията с индекс на вискозитета (VBI), имаща формата на уравнение (7), да предсказва вискозитета на смеси от тежки нефтопродукти в диапазона между 3.12 и 464 000 mm²/s при температури между 25 и 98.9°C, като използвахме литературните данни, докладвани в изследванията на *Rahmes u Nelson*[36], *Shu*[35], *Faris u съпр.*[37] и *Centeno u съпр.*[31]. Като начални параметри в уравнение (7) бяха използвани тези от уравнение (6).

$$VR \text{ blend viscosity} = 10^{10 \left(\frac{b - VBI_{blend}}{c} \right)} - 0.8$$

$$VBI_{blend} = \sum_{i=1}^n x_{vi} VBI_i$$

$$VBI_i = b - c \times \log \log(CST_i + a) \quad (7)$$

Използвайки системата за компютърна алгебра (CAS) Maple и функцията NLPsolve с модифициран нютонів итеративен метод, началните параметри на уравнение (7), които съвпадат с тези на уравнение (6), бяха оптимизирани за по-добро предсказване на вискозитета на смеси от тежки фракции.

Таблица 25 обобщава стойностите на наклона, коефициента на детерминираност R² на сравнителните графики на измерения спрямо предсказания вискозитет на смеси от тежки фракции, заедно с %ОСАО и стандартната грешка (СГ). От данните на Фигура 12 и Таблица 25 става ясно, че модифицираното уравнение (6) с новите оптимизирани параметри а, b и c за всяка конкретна смес тежка фракция – разредител осигурява по-висока точност на предсказване на вискозитета.

Интересно е да се отбележи относително високата стойност на коефициента на детерминираност R² при прилагането на уравнение (6) към осемте случая, взети от литературата. Това означава добра корелация между данните, изчислени с уравнение (6), и измерените стойности. Регистрирането на лоша стандартна грешка (СГ) предполага необходимост от оптимизиране на параметрите а, b и c, които изглежда са специфични за конкретната смес тежка фракция – разредител.

Ако се направи сравнение, например, с данните, докладвани от *Centeno u съпр.*[31], може да се види, че модифицираното уравнение (6) демонстрира много по-добро представяне от всяка от изследваните корелации в тяхната работа. Стандартните грешки за смеси от сурови нефтове с плътност по °API 9,89; 12,4; 15,9 и 21,3 и дизелово гориво, получени с модифицираното уравнение (6), са много по-ниски от тези на най-добрите корелации, изследвани от *Centeno u съпр.*[31]. Те са както следва:

- °API 9,89 (SE = 894 срещу 6,6x10⁴, докладвано от *Centeno u съпр.*[31])
- °API 12,4 (SE = 270 срещу 7,9x10³)
- °API 15,9 (SE = 156 срещу 325)

- °API 21,3 (SE = 1,8 срещу 13,1)

Опитът да се свържат параметрите a , b на модела от уравнение (7) от Таблица 25 с характеристиките на тежките фракции (плътност °API и вискозитет) не даде резултат, което означава, че те са трудно предвидими предварително. Като цяло, точността на вискозитета на сместа от нефтопродукти при използване на модел от тип уравнение (7) с оптимизирани параметри се подобрява, когато плътността в °API на нефтопродукта е по-висока. Това отразява точността на измерване на вискозитета, която изглежда е по-висока за по-леките фракции.

Модифицираното уравнение (6) също показва по-нисък %ОСАО, когато се предсказва вискозитетът на смес битум – синтетичен нефт, изследвана от *Shu*[35]. Наблюдава се %ОСАО от 16,4% за модифицираното уравнение (6) спрямо 25,0%, докладван от *Shu*[35] за неговия метод, приложен към вискозитета на смес битум – синтетичен нефт, измерен при 25°C.

Тук си струва да се спомене, че точността на предсказване на вискозитета се подобрява при по-висока температура и при по-нисък вискозитет на сместа от тежки нефтени фракции, вероятно защото измерванията при повишена температура и за фракции с по-нисък вискозитет са по-прецизни.

Линеаризираното двойно-логаритмично уравнение на *Walther* с три и пет допълнителни параметъра изглежда описва много добре зависимостта на вискозитета на сместа от тежки фракции от концентрацията на разредителя и вискозитета на чистата тежка фракция и на разредителите.

Същият тип уравнение беше приложен към данните, докладвани от *Hernández u сътр.*[25], и беше получено следното уравнение (8), използвайки системата за компютърна алгебра Maple с модифициран нютонів итеративен метод:

$$VR\ blend\ viscosity = 10^{10(-0.017852 \times VBI_{blend} + 0.81685)} - 0.8$$

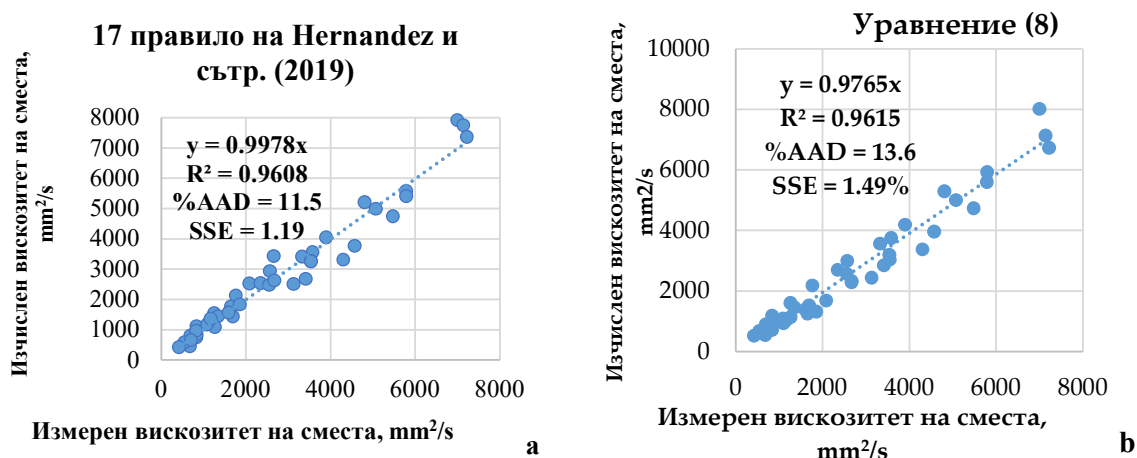
$$VBI_{blend} = \sum_{i=1}^n x_i VBI_i$$

$$VBI_i = 41.10743 - 49.08258 \times \log \log(CST_i + 0.8) \quad (8)$$

Уравнение (8) беше съпоставено с най-доброто 17-то правило за смесване с три параметъра на взаимодействие на *Hernández u сътр.* [25]. Както се вижда от данните, показани на Фигура 13, точността на предсказване на вискозитета на смесите от трите сурови нефта чрез уравнение (5) е близка до тази на 17-то правило за смесване с три параметъра на взаимодействие на *Hernández u сътр.*[25]. Освен това, ако СКГ на уравнение (8) се сравни с 17-те корелации, изследвани от *Hernández u сътр.*[25], то може да бъде класирано като второ най-добро. Това илюстрира пригодността на формата на линеаризираното уравнение на *Walther*, използващо концепцията за индекса на смесване на вискозитета (VBI), за добро съответствие с експерименталните стойности на вискозитета на смесите.

Стойностите на параметрите за напасване в уравнението за индекса на смесване на вискозитета обаче изглежда са специфични за експерименталните данни, както са специфични стойностите на параметрите на взаимодействие, докладвани от *Hernández и сътр.*[25].

За съжаление, прилагането на подхода с ИНМ за моделиране на данните за вискозитета на смеси от сурови нефтове на *Hernández и сътр.*[25] не беше възможно поради факта, че броят на точките с данни беше 47, а ИНМ изисква техния брой да не е по-малък от 100.



Фигура 13. Сравнителни графики на измерения спрямо предсказан вискозитет на смеси от сурови нефтове чрез най-доброто 17-то правило за смесване с три параметъра на взаимодействие на *Hernandez и сътр.*[25] (a), и чрез уравнение (8) (b), използвайки данните, докладвани от *Hernandez и сътр.*[25] за 47 смеси от три тежки сурови нефта.

IV.4. Заключение

Вискозитетът на смеси, състоящи се от различни тежки фракции и различни газьолни разредители, следва експоненциална зависимост от концентрацията на разредителя. Като такава, тя се моделира най-добре чрез използването на модифицирано линеаризирано двойно-логаритмично уравнение на *Walther*, подобно на уравнението, използващо индекс на смесване на вискозитета (VBI). Уравненията с индекс на смесване на вискозитета се оказаха подходящи за предсказване на вискозитета на смеси от тежки нефтени фракции и битум. Въпреки това, параметрите на тези уравнения трябва да бъдат оптимизирани за различните смеси, за да се постигне по-висока точност на предсказване.

Използването на подхода с изкуствена невронна мрежа (ИНМ) осигурява най-високата точност на предсказване на вискозитета на смеси от тежки нефтени фракции в сравнение с емпиричните корелации, което потвърждава твърдението на други изследователи, че метаевристичните модели са по-добри от всяка емпирична корелация.

Уравнението с индекс на смесване на вискозитета се оказва подходящо за моделиране на вискозитета на смеси от тежки сурови нефтове с точност, много близка до тази на уравнението с параметри на взаимодействие. Подобно на стойностите на параметрите на взаимодействие, стойностите на параметрите на уравнението с индекс на смесване на вискозитета изглежда са специфични за моделираните експериментални данни.

V. Резултати от предсказване индивидуалните свойства на компонентите в базата данни за молекулна реконструкция с методи на групови съставляващи

110-те компоненти в бензиновата фракция от базата данни за молекулна реконструкция [42], за които са намерени експериментални данни са разделени на няколко категории:

- Изоалкани, състояща се от 20 вещества;
- Нормални алкани, състояща се от 11 вещества
- Моноароматни въглеводороди, състояща се от 16 вещества
- Нафтени, състояща се от 34 вещества
- Азот-съдържащи компоненти, състояща се от 5 вещества
- Сяра-съдържащи компоненти, състояща се от 14 вещества
- Кислород-съдържащи компоненти, състояща се от 10 вещества

139-те компоненти в дизеловата фракция от базата данни за молекулна реконструкция [42], за които са намерени експериментални данни са разделени на няколко категории:

- Нормални алкани, състояща се от 18 вещества;
- Изоалкани, състояща се от 8 вещества;
- Нафтени, състояща се от 42 вещества
- Моноароматни въглеводороди, състояща се от 23 вещества
- Ди- и три-ароматни въглеводороди, състояща се от 14 вещества
- Сярасъдържащи компоненти, състояща се от 10 вещества
- Азотсъдържащи компоненти, състояща се от 3 вещества
- Кислородсъдържащи компоненти, състояща се от 21 вещества

Получените резултати от оценката за предсказващата способност на методите с групови съставляващи на *Joback u Reid* (J&R) и *Abdulelah-Gani* (A&G) (*Constantinou-Gani* (C&G) за нормалната температура на кипене) са обобщени в Таблица 26 по-долу. Показаната в Таблица 26 информация съдържа средното абсолютно отклонение (CAO), максималното абсолютно отклонение (MAO) и систематична грешка (CG) за всяко изчислено свойство и всяка категория вещества в обхвата на бензиновата и дизелова фракция.

Таблица 26. Предсказваща способност на методите с групови съставляващи на J&R и A&G за изчисляваните свойства в различните категории вещества.

Категория вещества	Свойство / Метод	Обхват	CAO, %	MAO, %	СГ, %
Нормални алкани	Нормална температура на кипене, J&R	Бензин	4,54%	16,07%	-0,19%
		Дизел	5,37%	14,30%	2,83%
	Нормална температура на кипене, C&G	Бензин	2,62%	12,12%	-0,62%
		Дизел	1,97%	5,08%	-1,87%
	Критична температура, J&R	Бензин	4,47%	15,64%	-0,34%
		Дизел	5,82%	16,39%	2,88%
	Критична температура, A&G	Бензин	2,93%	15,03%	-2,27%
		Дизел	0,53%	1,51%	-0,99%
	Критично налягане, J&R	Бензин	2,14%	4,66%	1,03%
		Дизел	5,54%	19,58%	-8,14%
	Критично налягане, A&G	Бензин	1,33%	4,25%	2,14%
		Дизел	3,87%	11,12%	-2,14%
	Фактор на ацентричност, J&R	Бензин	2,74%	14,69%	5,17%
		Дизел	9,87%	33,92%	-5,47%
	Фактор на ацентричност, A&G	Бензин	7,76%	21,20%	-0,91%
		Дизел	1,25%	9,57%	-7,57%
Изоалкани	Нормална температура на кипене, J&R	Бензин	2,08%	11,19%	-0,17%
		Дизел	0,69%	2,77%	-1,88%
	Нормална температура на кипене, C&G	Бензин	1,52%	7,35%	-0,51%
		Дизел	0,64%	1,33%	0,24%
	Критична температура, J&R	Бензин	2,40%	11,77%	-0,11%
		Дизел	0,66%	2,62%	-1,86%
	Критична температура, A&G	Бензин	1,36%	8,43%	-1,08%
		Дизел	0,21%	0,65%	-0,21%
	Критично налягане, J&R	Бензин	2,80%	7,90%	0,29%
		Дизел	1,40%	4,42%	-1,77%
	Критично налягане, A&G	Бензин	1,62%	8,17%	2,64%
		Дизел	0,91%	4,14%	2,11%
	Фактор на ацентричност, J&R	Бензин	1,49%	7,96%	0,84%
		Дизел	0,92%	2,02%	-0,32%
	Фактор на ацентричност, A&G	Бензин	6,59%	22,67%	-4,11%
		Дизел	4,51%	11,96%	-6,80%
Моноароматни	Нормална температура на кипене, J&R	Бензин	0,73%	1,95%	0,29%
		Дизел	3,10%	12,05%	2,64%
	Нормална температура на кипене, C&G	Бензин	4,52%	18,61%	10,33%
		Дизел	6,12%	18,61%	6,36%
	Критична температура, J&R	Бензин	0,83%	2,18%	0,32%
		Дизел	2,93%	11,50%	2,53%
	Критична температура, A&G	Бензин	0,88%	1,82%	0,18%

Ди- и три-ароматни	Критично налягане, J&R	Дизел	1,17%	2,62%	-0,72%
		Бензин	2,54%	8,73%	-1,21%
	Критично налягане, A&G	Дизел	3,61%	12,45%	-3,32%
		Бензин	2,13%	6,03%	-1,08%
	Фактор на ацентричност, J&R	Дизел	2,21%	6,61%	-1,75%
		Бензин	3,04%	8,86%	-0,72%
	Фактор на ацентричност, A&G	Дизел	2,77%	8,86%	-0,36%
		Бензин	4,12%	15,97%	2,76%
	Относителна плътност, A&G	Дизел	4,19%	15,97%	-0,81%
		Бензин	0,46%	2,04%	0,20%
	Норм.температура на кипене, J&R	Дизел	0,31%	2,04%	0,27%
		Бензин	3,35%	8,56%	1,50%
	Норм.температура на кипене, C&G	Дизел	2,28%	8,06%	-1,63%
	Критична температура, J&R	Дизел	2,95%	7,22%	0,34%
	Критична температура, A&G	Дизел	0,86%	2,23%	-0,25%
	Критично налягане, J&R	Дизел	6,26%	21,65%	-3,58%
	Критично налягане, A&G	Дизел	5,53%	19,88%	-0,01%
	Фактор на ацентричност, J&R	Дизел	8,24%	25,95%	14,22%
Нафтени	Фактор на ацентричност, A&G	Дизел	7,89%	21,88%	7,82%
	Относителна плътност, A&G	Дизел	4,05%	18,32%	1,56%
	Нормална температура на кипене, J&R	Бензин	2,50%	34,93%	0,58%
		Дизел	3,99%	15,47%	2,44%
	Нормална температура на кипене, C&G	Бензин	3,51%	16,96%	-6,77%
		Дизел	1,56%	13,83%	-6,58%
	Критична температура, J&R	Бензин	1,02%	3,62%	-0,28%
		Дизел	4,02%	15,83%	2,68%
	Критична температура, A&G	Бензин	1,12%	3,37%	-0,54%
		Дизел	1,09%	3,63%	-1,47%
	Критично налягане, J&R	Бензин	2,59%	7,18%	0,24%
		Дизел	6,90%	19,76%	1,38%
	Критично налягане, A&G	Бензин	2,86%	8,61%	-0,18%
		Дизел	8,29%	29,20%	4,27%
	Фактор на ацентричност, J&R	Бензин	8,93%	35,98%	1,98%
		Дизел	7,19%	35,98%	-0,30%
	Фактор на ацентричност, A&G	Бензин	12,55%	40,71%	4,56%
		Дизел	9,83%	40,71%	0,95%
Сярасъдържащи вещества	Относителна плътност, A&G	Бензин	3,99%	3,99%	2,61%
		Дизел	1,92%	7,75%	-0,25%
	Нормална температура на кипене, J&R	Бензин	2,38%	8,97%	-2,57%
		Дизел	1,92%	7,02%	-2,78%
	Нормална температура на кипене, C&G	Бензин	15,80%	68,25%	-18,36%
		Дизел	11,99%	49,32%	-13,81%
	Критична температура, J&R	Бензин	2,28%	8,79%	-2,40%
		Дизел	2,06%	6,80%	-2,82%
	Критична температура, A&G	Бензин	2,02%	5,87%	-0,83%
		Дизел	1,77%	3,90%	-1,03%

Азотсъдържащи вещества	Критично налягане, J&R	Бензин	2,64%	10,72%	1,33%
		Дизел	3,07%	10,72%	0,96%
	Критично налягане, A&G	Бензин	2,64%	6,80%	-1,65%
		Дизел	2,01%	6,80%	-1,92%
	Фактор на ацентричност, J&R	Бензин	4,00%	13,65%	0,31%
		Дизел	6,75%	22,89%	2,30%
	Фактор на ацентричност, A&G	Бензин	6,16%	18,90%	0,95%
		Дизел	7,25%	18,90%	2,59%
	Относителна плътност, A&G	Бензин	0,90%	4,25%	-0,75%
		Дизел	0,87%	4,25%	-0,72%
	Нормална температура на кипене, J&R	Бензин	3,88%	10,02%	-0,31%
		Дизел	4,24%	10,02%	-3,66%
	Нормална температура на кипене, C&G	Бензин	9,29%	35,64%	-18,81%
		Дизел	2,46%	15,40%	-11,72%
	Критична температура, J&R	Бензин	3,64%	9,66%	-0,56%
		Дизел	3,17%	9,66%	-4,91%
	Критична температура, A&G	Бензин	3,38%	6,80%	-0,13%
		Дизел	2,28%	6,80%	-3,38%
	Критично налягане, J&R	Бензин	4,70%	11,22%	0,59%
		Дизел	6,20%	11,22%	1,93%
	Критично налягане, A&G	Бензин	3,14%	12,24%	-5,97%
		Дизел	5,36%	12,24%	-4,20%
	Фактор на ацентричност, J&R	Бензин	4,73%	13,72%	4,85%
		Дизел	6,93%	26,33%	18,19%
	Фактор на ацентричност, A&G	Бензин	5,35%	8,06%	-0,06%
		Дизел	3,98%	6,02%	0,77%
	Относителна плътност, A&G	Бензин	1,26%	2,00%	0,10%
		Дизел	1,48%	3,57%	1,35%
Кислородсъдържащи вещества	Нормална температура на кипене, J&R	Бензин	1,50%	3,72%	0,90%
		Дизел	6,18%	19,78%	6,80%
	Нормална температура на кипене, C&G	Бензин	5,01%	14,06%	2,97%
		Дизел	3,19%	14,06%	0,28%
	Критична температура, J&R	Бензин	1,28%	3,30%	1,20%
		Дизел	5,86%	20,05%	6,94%
	Критична температура, A&G	Бензин	2,64%	7,83%	3,93%
		Дизел	1,87%	7,83%	2,76%
	Критично налягане, J&R	Бензин	3,26%	8,14%	3,20%
		Дизел	5,59%	18,12%	-0,69%
	Критично налягане, A&G	Бензин	2,68%	6,82%	1,90%
		Дизел	3,59%	22,33%	2,14%
	Фактор на ацентричност, J&R	Бензин	5,15%	14,02%	-3,27%
		Дизел	5,40%	14,02%	0,41%
	Фактор на ацентричност, A&G	Бензин	5,36%	11,44%	-2,34%
		Дизел	5,34%	11,44%	0,57%
	Относителна плътност, A&G	Бензин	1,18%	4,17%	-0,97%
		Дизел	0,82%	4,17%	-0,43%

В настоящото проучване е оценена предсказващата способност на методите с групови съставляващи при сравнение с експериментално получени данни за компоненти, съдържащи се в бензиновата и дизелова фракции. Получените резултати разкриват силни и слаби страни, зависещи от използвания метод и категорията на съответното вещество.

V.1. Оценка на получените резултати за предсказващата способност на методите за нормалната температура на кипене

Нормалната температура на кипене е изключително важно физическо свойство, тъй като се използва директно за настройване на молекулния състав на моделираната нефтена фракция към експериментално получената дестилационна крива. Извършения анализ показва следните забележими тенденции:

Алкани: Методът на *Joback u Reid* (J&R) показва нарастваща грешка с увеличаване на молекулната маса за нормални алкани, като тази тенденция е по-слабо изразена за метода на *Constantinou-Gani* (C&G). При изоалканите и двата метода показват намаляване на грешката в предсказанието с увеличаване на молекулната маса.

Нафтени : Точността в предсказанието е по-слаба за метода на J&R, докато метода на C&G представя по-точно, макар и не винаги превъзхождащо предсказание на температурата на кипене.

Ароматни въглеводороди: За моно-ароматните въглеводороди, методът на C&G дава подобрени резултати с нарастване на молекулната маса, докато методът на J&R показва тенденция на намаляване на точността. За ди- и три-ароматни въглеводороди, абсолютната грешка показва колебания при ниските молекулни маси, но нараства забележимо за по-високите молекулни маси, особено видно за метода на J&R.

Хетероатомни съединения: Метода на J&R демонстрира забележимо превъзходство спрямо метода на C&G за сяра-, азот- и кислород-съдържащи вещества. Метода на C&G показва големи и трудни за прогнозиране флуктуации, с пикови стойности надхвърлящи 50 % за някои сярасъдържащи съединения.

Важно е да се отбележи, че метода на C&G (метод с групи до втори порядък) не може да се възползва от групите от трети порядък, даващи по-прецизни корекции в предсказаните свойства, както е възприето в по-новия метод на *Abdulelah-Gani* (A&G). Освен това, изчислението на нормалната температура на кипене не е реализирано все още за метода A&G в библиотеката *ugropy*.

V.2. Оценка на получените резултати за предсказващата способност на методите за относителната плътност

Относителната плътност е друго фундаментално свойство, необходимо за извършване на коректно молекулно моделиране на нефтени фракции. Тъй като методът J&R не разполага с корелация за изчисляването на относителната плътност, в настоящото изследване е използван единствено методът A&G. Макар към настоящия момент да е възможно използването само на групи от първи и втори

порядък (и липса на корекции от трети порядък), точността на този метод обикновено е много добра. Най-забележимите отклонения от експерименталните стойности са наблюдавани за нафтоновите и ароматните въглеводороди, най-вероятно поради липсата на корекциите от по-висок порядък.

V.3. Възможен произход на наблюдаваните грешки в предсказаните свойства за изследваните методи с групови съставляващи

В техния труд [38] *Joback u Reid* (1984) съобщават, че са използвали множествена линейна регресия за установяване на приносите на различните групи за всеки параметър. Тези групови съставляващи предсказват изменението в изчисляваното свойство следвайки линейното правило на нарастване на приноса, което най-често не е точно допускане. Като пример за това може да бъде дадена нормалната температура на кипене за компонентите в даден хомоложен ред (нормални алкани, п-алкилбензени и др.), където нарастването на температурата на кипене става по нелинейна зависимост. По този начин грешката в предсказването на температурата на кипене нараства с увеличаване броя на въглеродните атоми, респ.молекулната маса на веществото. Друг недостатък на метода на *Joback u Reid* е факта, че част от данните, използвани за регресиране на груповия принос в действителност са получени чрез други адитивни методи по време на събиране на данните, като източници, които не съдържат експериментални данни не са изключени от набора от данни [39].

Изчислителната процедура в труда на *Constantinou u Gani* (1994) [39] използва базата данни на DIPPR, а също така е допълнена с експериментални данни на *Nikitin u сътр.* за критичните свойства на тежките алкани, липсващи в базата данни на DIPPR. Използването на групови съставляващи от първи и втори порядък позволяват увеличаване на точността на предсказаните свойства. Друго важно постижение в метода на *Constantinou u Gani* (1994) е възможността за разграничаване на изомерите при изчисляване на техните свойства – докато груповите приноси от първи порядък дават един и същ резултат за различните изомери, груповите приноси от втори порядък внасят корекции в изчислените свойства, за да дадат по-точни резултати. Оптимизационният алгоритъм, който е използван при регресионния анализ за груповите приноси в метода на *Constantinou u Gani* (1994) е модифицираният подход на *Levenberg*, където обектната функция е настроена да минимизира сумата от квадратите на разликата между експерименталната и изчислената стойност. Друго важно предимство, което се забелязва е в лявата страна на уравнението за нормалната температура на кипене, нормалната температура на топене и критичните свойства, като тя има експоненциален вид, който се очаква по-добре да представя експоненциалната природа на нарастване на стойностите на изчисляваното свойство за веществата с по-голяма молекулна маса в даден хомоложен ред. По-новият и по-развит метод на *Abdulah-Gani* (2022) [40] използва същата рамка, като тази на *Constantinou u Gani* (1994), но въвежда групови съставляващи от трети порядък, които допълнително отчитат определени молекулни

фрагменти и конфигурации в молекулите, за да повишат точността в предсказването на свойствата. Основната причина за грешките в предсказаните свойства за методите на *Constantinou и Gani* (1994) и *Abdulelah-Gani* (2022) могат да бъдат приписани на широкия диапазон от компоненти, използвани в набора от данни за всяко свойство – наличие на силно полярни вещества, наличие на множество хетероатоми, ефекти на образуване и разкъсване на водородни връзки, които не могат напълно да бъдат оценени с груповите приноси.

Внимателно проучване на набора от данни, използван за извеждането на груповите приноси за метода на *Abdulelah-Gani* [40], публикуван от авторите на метода на техния уебсайт в Github [41], показва следното:

- груповите съставляващи за изчисляване на нормалната температура на кипене са получени при регресирането на експериментални данни за 5276 вещества със средна абсолютна грешка от -1.32 % и максимална абсолютна грешка от -288.06% между експерименталните и изчислените стойности. Вариантът на метода, използващ машинно обучение осигурява типична грешка в предсказването на нормалната температура на кипене от под 1K между предсказаната и експерименталната стойност, с проява на внезапни грешки от 90.55 K за определени вещества (210 вещества от общо 5276).

- груповите съставляващи за изчисляване на критичната температура са получени при регресирането на експериментални данни за 776 вещества със средна абсолютна грешка от 0.11 % и максимална абсолютна грешка от 94.77 % между експерименталните и изчислените стойности. Вариантът на метода, използващ машинно обучение осигурява типична грешка в предсказването на критичната температура под 1 K, като максималната грешка не превишава 1.9 K.

- груповите съставляващи за изчисляване на критичното налягане са получени при регресирането на експериментални данни за 774 вещества със средна абсолютна грешка от -0.50 % и максимална абсолютна грешка от 59.90% между експерименталните и изчислените стойности. Вариантът на метода, използващ машинно обучение осигурява средна абсолютна грешка от 0.87 %, като максималната абсолютна грешка е 65.08 % между експерименталните и изчислените стойности.

- груповите съставляващи за изчисляване на фактора на ацентричност са получени при регресиране на експериментални данни за 1723 вещества със средна абсолютна грешка от -2.65 % и максимална абсолютна грешка от 77.55 % между експерименталните и изчислените стойности. Вариантът на метода, използващ машинно обучение осигурява средна абсолютна грешка от 1.08 %, като максималната абсолютна грешка е 102.65 %.

V.4. Оценка на избраната молекулярна библиотека

Една от най-важните констатации в настоящото проучване е свързана с компонентите, съдържащи се в самата молекулярна база данни [42]. Така например,

бензиновата фракция, състояща се от 161 молекули, съдържа 23 азотсъдържащи и 12 кислородсъдържащи компоненти (напр. алкохоли и карбоксилни киселини), което е химически неоправдано. Прякодестилатните бензинови фракции обикновено съдържат само следи от азот (30-50 ppmw, основно пиридинови производни) и пренебрежимо малко количество кислород, като за разлика от съдържащите се в базата данни азот- и кислородсъдържащи компоненти, амини и киселини не се откриват в бензиновите фракции. По същия начин, наличните 30 сярасъдържащи вещества в молекулната база данни за бензиновата фракция са твърде голям брой за фракция, в която сярата рядко надвишава 400 ppmw. От друга страна, преобладаващите сярасъдържащи компоненти в бензиновата фракция – меркаптаните отсъстват в молекулната база данни [42]. Това увеличено репрезентиране на хетероатомните вещества (58 компонента, описващи концентрация под 1 мас.%) изкуствено разрежда резолюцията на въглеродородния състав при молекулярната реконструкция.

Същият проблем може да бъде наблюдаван и при дизеловата фракция (885 молекули), където са заложили 200 сярасъдържащи и над 200 азот- и кислородсъдържащи вещества за описване на съдържание на хетероатоми, което почти винаги е под 1 мас.% и респективно няколкостотин ppmw. Наличието на алкохоли и карбоксилни киселини в прякодестилатната дизелова фракция също е много малко вероятно.

Настоящото проучване подчертава силните страни и ограниченията на наличните средства за молекулярно моделиране на нефтени фракции. Синергичната връзка между молекулярните бази данни с отворен код (публично достъпни) [42] и програмни библиотеки като *ugropy* [43,44] предоставят безпрецедентна основа за извършване на проучвания, свързани с молекулната реконструкция на нефтени флуиди. Използването на SMILES описания на избраните молекули дава възможност за автоматизирано предсказване на свойствата и обработка на бази данни за допълнителни проучвания в тази сфера.

V.5. Приложение и перспективи за развитие на методите за молекулярна реконструкция на нефт и нефтени фракции

Технологията за молекулярно моделиране може да се разглежда като инструмент за подобряване на нашето разбиране за самия нефт и за технологиите за нефтепреработване, тъй като тя включва възможно най-много основни принципи, за да опише количествено явленията в техните най-големи подробности. Подобно на повечето модели, моделите на молекулния състав на нефта също могат да се разглеждат като несъвършено приближение на реалната система [45]. Това може да се обясни с изключително високата сложност на различните нефтени флуиди, които не винаги могат да бъдат достатъчно добре описани от използвания алгоритъм и приложената аналитична процедура. Например в изследването на *Campbell и сътр.* [46], които

използват същата SR рамка за реконструкция на четири вакуумни остатъци (Хондо, Мая, Арабски лек и Арабски тежък), е постигнато отлично съответствие за кинетичните параметри на термичния крекинг на остатъците от нефтовете Арабски лек и Мая и по-слабо съответствие на модела на реакциите за остатъците от Хондо и Арабски тежък. Възможно обяснение за по-лошите резултати от моделирането за остатъците Хондо и Арабски тежък може да бъде считана по-лошата структурна съвместимост за тези два остатъка, т.е. отклоненията в структурния модел са довели до несигурност в модела на реакцията. Това подчертава огромното значение на химическата природа на нефтените флуиди, моделирани на молекулно ниво. Обзорните статии, занимаващи се с молекулното моделиране на нефта, които са публикувани досега (*Ren и съпр.*[47], *Wang и съпр.*[48], и *Chen и съпр.* [49]), са фокусирани основно върху напредъка, постигнат в методите за молекулно моделиране. По-малко внимание е обърнато на обекта на моделирането – химичния състав на нефта. В прегледа на литературата за молекулната реконструкция на суров нефт е установено, че съставът на суровите нефтове, които са били моделирани, не обхваща пълния диапазон на вариации в химичния състав на суровите нефтове по света. Изследванията на *Kheirollahi* [50], *Hinkle и съпр.* [51], и *Shishkova и съпр.* [52] представят добър пример за границите на вариране в химичния състав на суровия нефт, изразени чрез съдържанието на SARA фракции и плътност. Данните в Таблица 27 могат да се считат за представителни за границите на вариране в плътността и съдържанието на SARA фракции на суровите нефтове по света. Извършен е корелационен анализ, за да се изследва връзката между плътността и съдържанието на различните SARA фракции, тъй като плътността е била целева променлива в оптимизационните алгоритми за молекулна реконструкция, даваща най-добри резултати [53]. Резултатите от корелационния анализ на данните в Таблица 27 са представени в Таблица 28.

Таблица 27. SARA анализ и данни за плътността на различни образци нефт по света.

Плътност при 20°C (D ₂₀), g/cm ³	Наситени, мас. %	Ароматни, мас. %	Смоли, мас. %	Асфалтени, мас. %	Съдържание на водород, мас. %**
1.119	4.0	17.0	37.0	43.0	9.01
1.021	28.3	39.1	11.4	21.2	10.46
1.014	22.5	40.2	16.4	20.3	10.56
1.004	27.3	38.5	15.3	19.2	10.71
0.997	24.8	41.0	17.9	16.3	10.82
0.953	34.2	36.3	12.9	16.6	11.47
0.902	36.7	39.1	12.0	12.2	12.22
0.858	76.7	15.0	3.6	2.7	12.88
0.854	67.3	26.5	3.3	2.9	12.94
0.853	73.4	15.7	4.4	6.2	12.95
0.807	94.8	3.4	0.8	1.0	13.62

0.788	74.8	24.5	0.7	0.1	13.91
0.863*	70.1	19.8	9.5	0.0	13.55

Забележка: *Данните в последния ред на Таблица 14 се отнасят за нефт Daqing[56].

** Съдържанието на водород в дадения нефт е изчислено чрез Уравнение (9) (собствен метод)

$$\text{Съдържание на водород в нефта (мас.\%)} = -14.802 \times D_{20} + 25.575$$

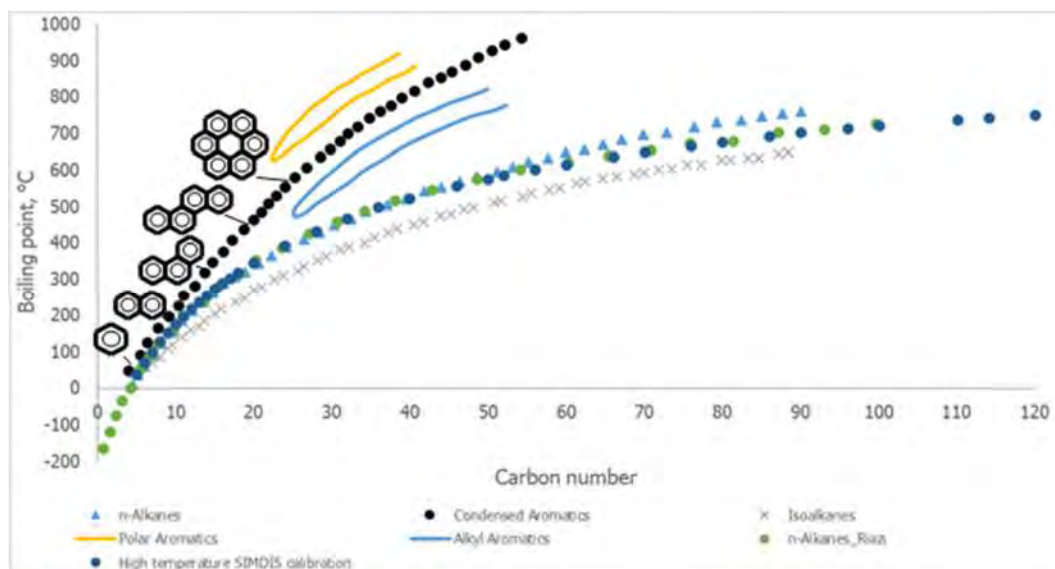
$$R = 0.99 \quad (9)$$

Таблица 28. Корелационна матрица на данните в Таблица 27.

	Плътност	Наситени	Ароматни	Смоли	Асфалтени
Плътност	1				
Наситени	-0.95	1			
Ароматни	0.51	-0.70	1		
Смоли	0.91	-0.88	0.30	1	
Асфалтени	0.96	-0.91	0.36	0.94	1

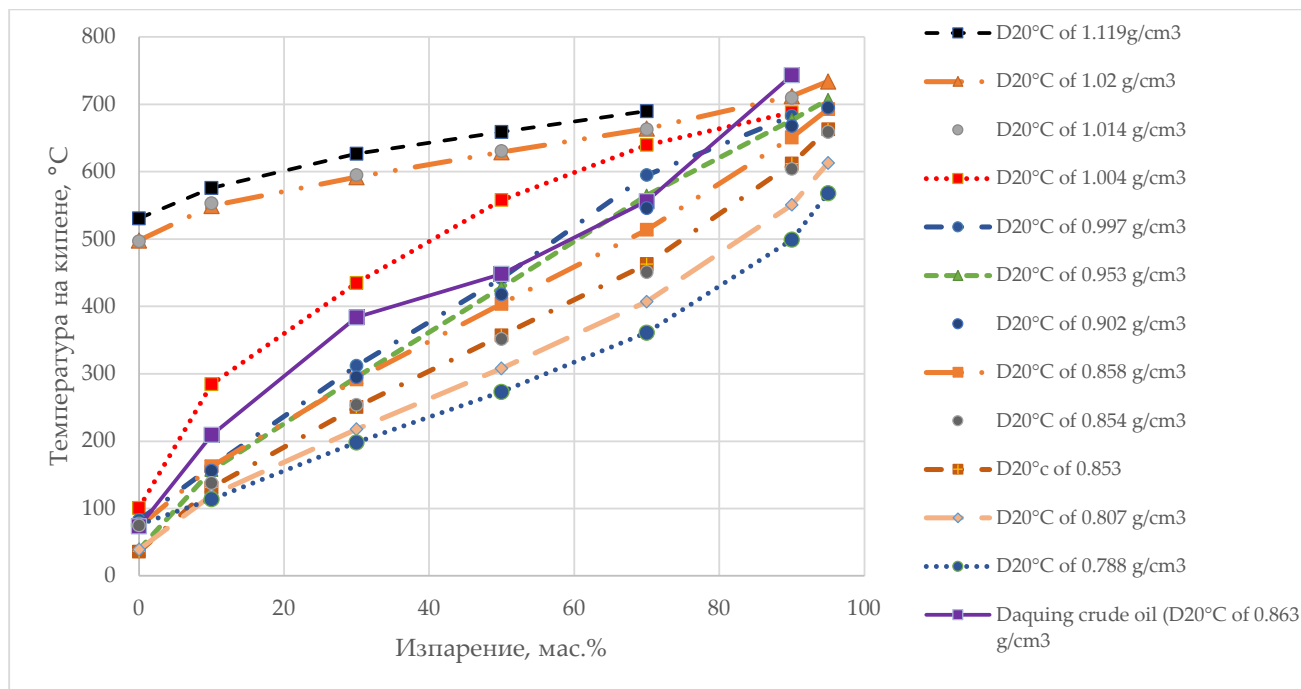
Данните представени в Таблица 28 действително потвърждават факта, че плътността е в силна корелационна зависимост от съдържанието на наситени въглеводороди и асфалтени, както и в малко по-слаба, но все пак силно изразена корелационна зависимост от съдържанието на смоли.

Разпределението на различните молекулни структури на база броя на въглеродните атоми в техните молекули оказва влияние на дестилационната крива на нефта, както е показано във Фигура 14.



Фигура 14. Връзка между броя на въглеродните атоми и температурата на кипене на различните въглеводороди и на техните полярни производни, които са открити в различни видове нефт (Модифицирано от труда на *Ramirez-Corredores* [54] и *Riazi* [55]).

Фигура 15 представя данни за високотемпературна симулантна дестилация (ВТСД, ASTM D7169) на различните нефтове от Таблица 27.



Фигура 15. Високотемпературна симулантна дестилация (ВТСД) на нефтовете, чиито SARA състав и плътност са показани в Таблица 27.

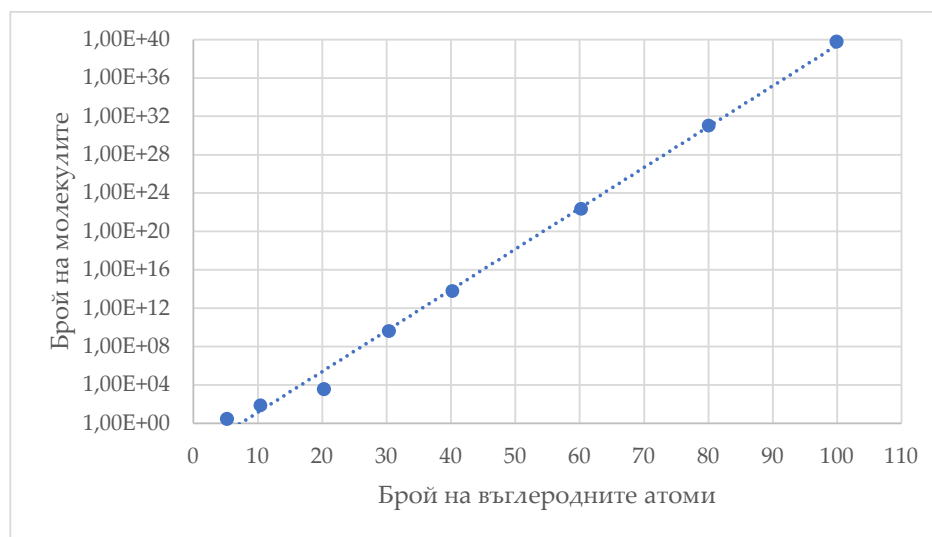
От данните на Фигура 15 става ясно, че разпределението на компонентите според температурите на кипене на 12-те сурови нефта е различно, както е различен и техният SARA-състав.

Данните в Таблица 27 и Фигура 15 показват, че разнообразието в груповия състав на въглеводородите (SARA), както и разпределението на температурите на кипене и следователно разпределението на молекулното тегло, е толкова голямо, че доказателството за способността на дадена техника за молекулно моделиране да имитира адекватно действителния молекулен състав на суровия нефт трябва да бъде прието, когато е валидирано в целия диапазон на вариране на плътността, състава на SARA и разпределението на температурите на кипене. *Zhou и съпр.* [56] обсъждат каталитичен крекинг на суров нефт от Daqing, чиито свойства са представени в данните от Таблица 27 и Фигура 15. *Zhang и съпр.* [57] споменават, че са изследвали своя новаторски метод SOHSL-CM, като са използвали 42 набора данни за суров нефт, без да предоставят никаква информация за тези данни. *Sihang и съпр.* [58] предсказват физичните свойства на пет сурови нефта, при които съдържанието на водород варира между 11,98 и 13,65 тегловни %. *Xie и съпр.* [42] моделират молекулния химичен състав

на 22 сурови нефта, чиято плътност варира между 0,830 и 0,970 g/cm³, а дестилационните характеристики варират за началната им температура на кипене между 273 и 398 °C и температура на 50% изпаряване в диапазона 537–765 °C. Всички тези изследвания сочат, че не е обхванат пълният спектър от възможни вариации в свойствата на суровите нефтове, моделирани както е показано в данните от Таблица 27 и Фигура 15. Това заключение подсказва, че бъдещите изследвания на молекулната реконструкция на суровия нефт трябва да бъдат насочени към обхващане на всички възможни вариации в общите свойства на нефта, и особено на тези нефтени фракции, които имат по-висока концентрация на смоли и асфалтени. Тези нефтени фракции са най-сложни и следователно най-трудни за моделиране.

Broeke [59] е изчислил, че броят на потенциалните органични вещества за такъв широк диапазон на въглеродни атоми възлиза на 10⁶⁰. На Фигура 16 е показана зависимостта на броя на молекулите в суровия нефт от броя на въглеродните атоми в съставните му части.

Учените, занимаващи се с нефт, считат, че броят на различните молекули в нефта е огромен, но не толкова астрономически голям, колкото предсказва простата комбинаторика. В няколко проучвания е отбелязано, че броят на молекулите в нефтените фракции, използван за реконструкция на техния молекулно-химичен състав, влияе върху точността на прогнозите за свойствата [60,61], но този брой варира в диапазона от 10⁴ до 10⁵ [61,62].



Фигура 16. Брой на молекулите в нефта като функция от броя на въглеродните атоми (Адаптирано от труда на *Broeke*[59]).

Най-голям брой молекули, използвани за реконструкция на нефтена фракция (вакуумни остатъци от Венецуела) във всички разгледани публикации, е 400 000 [63].

Въпреки използването на 400 000 молекули, изградени въз основа на около 600 структурни атрибута от *Zhang и съпр.* [63], изчисленият SARA състав и кривата на симулантна дестилация се отличават с по-ниска точност в сравнение с изчисленията на *Yang и съпр.* [64], които са използвали 6900 молекули и друга рамка за молекулно моделиране (SOL). Това сравнение показва, че броят на молекулите не е толкова решаващ, колкото стратегията за моделиране, която е използвана за адекватната реконструкция на молекулния състав на нефта.

В изследването на *Yang и съпр.* [64] е предложена стратегия за молекулно моделиране, която изглежда лесна за прилагане, предвид наличието на данни за SARA и елементния състав, както и за симулантна дестилация, и дава точни изчисления при управляем брой молекули. Въпреки това, тя трябва да бъде валидирана за вакуумни остатъчни фракции, характеризиращи се с високо съдържание на смоли и асфалтени, като вакуумен остатък Boscan (смоли + асфалтени: 57,6 мас.%), вакуумен остатък Vasconia (47,9 мас.%), вакуумен остатък Castilla (54,0 мас.%), чиито хидротретиране представлява голямо предизвикателство [65].

Молекулната маса на нефтените вакуумни остатъци може да варира между 600 и 1440 g/mol, както е отбелязано в [64,66], и това трябва да се вземе предвид в процеса на молекулна реконструкция. Вакуумните остатъци, реконструирани в изследванията на *de Oliveira и съпр.* [67], *Campbell и Klein* [62], *Zhang и съпр.* [68], *Yang и съпр.* [64] и други, разгледани в дисертационния труд, не обхващат целия диапазон на вариация на характеристиките на вакуумните остатъци. Следователно са необходими допълнителни изследвания в молекулната реконструкция, за да се обхване цялата гама от вариации в свойствата на вакуумните остатъци и да се докаже приложимостта на моделите за молекулярно моделиране. Същото важи и за вакуумните газьоли, реконструирани в изследванията на *Wang и съпр.* [69], *Ren и съпр.* [47] и други проучвания, разгледани в настоящия труд, които не обхващат пълното разнообразие в състава на вакуумния газьол, както е отбелязано в изследването [66].

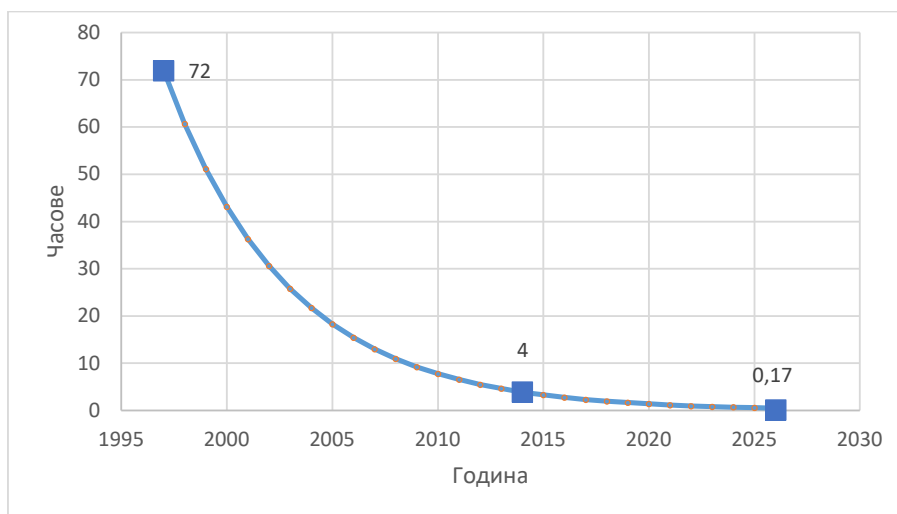
По-голямата част от рамките за молекулно моделиране, използвани в различните проучвания, свързани с реконструкция на нефт и нефтени фракции за разгледания период (1989-2025 и началото на 2026 година), показват че те имат способността на реконструират всички видове нефтени флуиди, въпреки че техните първоначални версии са показали определени ограничения, основно за тежките фракции. Методът SOL е най-често използван, следван от SR, Хибридни и MTHS. MTHS се използва предимно за моделиране на леки нефтени фракции, което ограничава приложението му [60]. Изследването на *Song и съпр.* [70] обаче отваря нова перспектива за подхода MTHS, показвайки, че той може да се използва за реконструкция не само на леки нефтове, но и на тежки нефтени фракции, като отчита изключително ниско време за изчисление (между 3 и 36 секунди). През годините приложените рамки за молекулна реконструкция демонстрират значителен напредък по отношение на обхвата на

приложение, скоростта на изчисление и точността на прогнозите. Трудно е да се класифицира някой от изследваните методи по постигнатият напредък, въпреки наблюдаваното преобладаване на метода SOL, използван при молекулната реконструкция на нефта. Всеки от разгледаните методи има свои силни и слаби страни, в зависимост от желаното приложение, но основната цел е репрезентация, която запазва максимално количество молекулна информация, докато запазва необходимата опростеност при обработката с компютърна техника.

По отношение на напредъка в скоростта на молекулната реконструкция, Фигура 17 илюстрира значителното подобрение в използваните алгоритми, хардуера и моделната рамка от 1997 г. до началото на 2026 г., което позволява 423-кратно намаляване на процесорното време за реконструкцията на най-трудната за моделиране нефтена фракция – вакуумния остатък. През годините са прилагани различни алгоритми за оптимизация като ГА, СЗ, ПКП, ИНМ+ГА, нелинейна оптимизация по метода на най-малките квадрати, ОРЧ, ГА-ОРЧ, байесова инференция без търсене на подобие). Установено е, че успешната им работа зависи от спецификата на стратегията за моделиране и не може да се заключи, че даден алгоритъм показва най-добрата производителност във всички изследвания за молекулна реконструкция на нефта. Наблюдаваното напоследък подобрение във времето за изчисление на молекулната реконструкция позволява използването на реконструирания молекулярен състав на нефта в моделирането и оптимизацията на процесите в нефтопреработването [60,71,72].

Въпреки значителния напредък в методите за молекулна реконструкция на нефта, тяхната интеграция с търговския софтуер за симулация на технологични процеси остава предизвикателство. Най-широко използваните симулатори, като Aspen HYSYS, Aspen Plus и други, продължават да разчитат предимно на подходи с псевдокомпоненти за характеризирание на нефтените продукти [21]. Това несъответствие създава разминаване между подробната молекулна информация, генерирана от моделите за реконструкция, и опростените представяния, използвани при симулацията на технологичните процеси. Изследванията в тази област показваха, че тази празнина може да бъде преодоляна чрез три подхода: 1) Молекулната реконструкция се извършва извън средата на процесния симулатор, а получените молекулни състави или псевдокомпоненти с подобрена структурна информация след това се импортират в симулатора като компоненти, дефинирани от потребителя; 2) Хибриден подход, съчетаващ традиционното генериране на псевдокомпоненти с молекулна информация. Тази стратегия постига баланс между изчислителна ефективност и молекулна детайлност там, където това е най-важно за реакционната кинетика [33]; 3) Разработване на персонализирани модели на реактори, които директно използват резултатите от молекулната реконструкция, заобикаляйки ограниченията на стандартните компоненти на симулаторите. Тези модели често използват редуцирани реакционни мрежи, изведени от подробна молекулна кинетика [73,74]. Интегрирането на модели за молекулна реконструкция с процесни симулатори

се сблъсква с няколко технически предизвикателства, като изчислително претоварване, съгласуваност на данните, сложност на реакционната мрежа и липса на стандартизация. Последните разработки в софтуерната архитектура, по-специално приемането на стандартите CAPE-OPEN и появата на симулационни платформи с отворен код като DWSIM, предлагат обещаващи пътища за по-безпроблемна интеграция на подходите за молекулна реконструкция в процесните симулатори [75,76].



Фигура 17. Развитие в необходимото време за молекулна реконструкция на вакуумни остатъци през годините.

V.6. Заключение и препоръки, свързани с подготовката на изходните данни за молекулна реконструкция

На база на извършените изчисления с двата метода, използващи структурни съставляващи - *Joback u Reid* [38] (J&R) и *Abdulelah-Gani* [40] (A&G) могат да се направят следните заключения и препоръки:

1) Изборът на метод за предсказване на физичните свойства е от критично значение. Нито един от наличните и често използвани методи с групови съставляващи не е универсално приложим. Методът J&R дава по-добри резултати за хетероатомни вещества, докато методът на A&G е незаменим за предсказване на относителната плътност и показва добри резултати за определени категории въглеводороди. Наличните ограничения при реализацията на тези методи в софтуерните библиотеки трябва внимателно да се вземе предвид.

2) Използването на налични на опитни данни е препоръчително. За леки нефтени фракции като бензин и дизел, най-оптималната стратегия би била да се използват наличните експериментални данни (от източници като DIPPR, API Databook) винаги щом даден компонент е идентифициран. Методите с използване на групови съставляващи трябва да служат като резервен способ за набавяне на липсващи данни, а

не като основен източник. Този хибриден подход би увеличил достоверността на извършваната оптимизация при молекулната реконструкция.

3) Наличието на реално възможни вещества в молекулната библиотека е от ключово значение: Точността на всяка молекулна реконструкция е ограничена от реално представените вещества в молекулната й библиотека. Свърхпредставянето на невъзможни или некоректни категории съединения (напр. киселини в бензиновата фракция, преувеличени хетероатомни компоненти) въвежда значимо отклонение в получения молекулен състав. При създаване на молекулни бази данни в бъдеще е необходимо тяхното съдържание да бъде щателно проверено спрямо типичния състав на моделирания нефтен флуид, с цел да се отрази вероятната химическа структура вместо удобното математическо представяне.

4) Предизвикателство остава наличието на сравнително малко надеждни експериментални данни за свойствата на индивидуалните вещества, налични в нефтените флуиди. Както отбелязват *Joback u Reid* [38], необходимо е внимателна оценка с цел избягване на данни, предварително „изкривени“ от по-ранни предсказания – задача, която става все по-трудна за тежките фракции, където експерименталните данни са изключително редки.

5) Една възможна добра практика при работа с фракции по-тежки от дизеловата, където наличието на експериментални данни е силно ограничено, е да се използват наличните методи за предсказване на физичните свойства на псевдокомпоненти, като тези разгледани в предишните глави на настоящия труд. Тези методи могат да се използват като допълнение на методите, използващи групови съставляващи. Тъй като тези корелации са изведени за широк диапазон от молекулни маси на компонентите, те могат да се използват като опорни данни за сравнение с предсказанията на методите с групови съставляващи. При наличие на разлика в предсказаното свойство между двата подхода от повече от 10%, по-правилно би било да се използва резултата от корелацията за псевдокомпоненти вместо резултата, получен с метода с групови съставляващи.

VI. Изводи

1. Установено е превъзходството на газохроматографските методи за симулантна дестилация пред тези на физическата вакуумна дестилация при моделирането на процесите на разделяне в нефтопреработването.

2. Изследванията показват, че методът за високотемпературна симулантна дестилация (ASTM D 7169) може да се счита за еквивалентен на истинската температура на кипене (ИТК) за тежки нефтени фракции.

3. Извършена е подробна оценка на наличните в литературата корелации за предсказване на молекулната маса на нефтени флуиди в диапазона от 70 до 1685 g/mol.

4. Изведена е нова корелация за предсказване на молекулната маса чрез използване на нелинейна регресия и модел на изкуствена невронна мрежа, която с увеличения диапазон на предсказване и повишена точност превъзхожда публикуваните в литературата корелации.

5. Извършена е подробна оценка на наличните в литературата методи за предсказване на критична температура и критично налягане за нефтени фракции и индивидуални въглеводороди.

6. Изведени са нови корелации за предсказване на критична температура и критично налягане чрез използване на нелинейна регресия и модел на изкуствена невронна мрежа, които превъзхождат публикуваните в литературата корелации с повишена точност при предсказване на критичните свойства за индивидуални въглеводороди.

7. Изследвано е изменението на вискозитета на смеси от различни остатъци от вакуумна дестилация с по-леки фракции и се потвърди, че техния вискозитет намалява експоненциално с увеличаване концентрацията на по-леката фракция.

8. Извършена е оценка на съществуващите корелации за изчисляване на вискозитета на смеси от леки и тежки нефтени фракции, като е определено че линеаризираната форма на уравнението на *Walther*, използваща концепцията за индекс на смесване на вискозитета е най-подходяща за моделиране на смеси от тежки фракции с или без добавяне на разредител от по-лека фракция, с точност много близка до тази на уравненията, използващи параметри на взаимодействие.

9. Потвърдено е, че използването на изкуствена невронна мрежа осигурява по-висока точност на предсказване на вискозитета на смеси от тежки фракции и разредител в сравнение с емпиричните корелации.

10. Предложена е нова корелация за предсказване на вискозитета на смеси от тежки фракции и разредители, получена посредством нелинеен регресионен анализ на опитно получени резултати. Предложената нова корелация демонстрира повишена точност при моделирането на вискозитета на този тип смеси.

11. Предложена е нова корелационна зависимост за предсказване на вискозитета на смеси от тежки фракции и разредители на база използването на регресионни коефициенти, които са изведени за различни температури на измерване на вискозитета, увеличавайки температурния обхват на моделираните смеси.

12. Извършен е обширен литературен обзор на наличните методи и подходи за извършване на молекулна реконструкция на нефт и нефтени фракции, проследявайки периода от 1989 – 2025 г и началото 2026 г. Проследен е напредък в оптимизационните алгоритми и приложимостта на молекулната реконструкция при моделиране на различни нефтени флуиди и процеси в нефтопреработване.

13. Направена е оценка на най-често използваните методи с групови съставляващи при генериране на свойства на индивидуалните компоненти в молекулната база данни за молекулярна реконструкция. Оценени са грешките в предсказването на най-важните свойства и са представени препоръки за подобряване точността на използваните входни данни при процеса на молекулна реконструкция.

VII. Приноси

1. Изведените в настоящия дисертационен труд корелации за предсказване на молекулната маса, критична температура и критично налягане на нефтени фракции и индивидуални въглеводороди, могат да се използват при симулиране и моделиране на нефтени флуиди и процеси на нефтопреработване, подобрявайки или допълвайки предсказанията на съществуващите корелации, използвани досега.

2. Проведените изследвания показват превъзходството на газохроматографските методи на симулантна дестилация пред методите на физическа дестилация при извършване на дестилационен анализ на нефтени флуиди. Потвърждението за еквивалентността на получените данни с тези на крива на истинска температура на кипене засилва предимството на тези методи, поради елиминиране на необходимостта от преобразуването на получените данни в крива на истинската температура на кипене.

3. Предложените корелации за изчисляване на вискозитета на смеси от тежки фракции и разреждатели от по-леки фракции предоставят възможност за моделиране на вискозитета на такива смеси с цел подобряване на транспортните свойства на тежките фракции при използване на оптимално количество по-леки фракции, използвани като разреждател. Тези по-леки фракции имат съответно по-висока себестойност и намаляването на тяхното влагане има директни икономически ползи.

4. Извършения подробен обзор на нарастващия по популярност и приложение подход на молекулна реконструкция и направения анализ на критичността при подготовка на изходната информация за свойствата на молекулите в библиотеките, използвани за молекулната реконструкция могат да послужат за допълнително подобряване на точността на получените резултати и обхвата на приложение от молекулната реконструкция.

ДЕКЛАРАЦИЯ ЗА ОРИГИНАЛНОСТ

По чл.27, ал.2 от ПП ЗРАСРБ

От Светлин Петров Василев

/трите имена на докторанта/

Към катедра "Индустриални технологии и мениджмънт"

/наименование на катедрата, факултет/

При Бургаски държавен университет "проф. д-р Ас. Златаров"

/наименование на университета/

"Заглавие на дисертационния труд:

"Моделiranje свойствата на нефтени флуиди
и процеси в нефтопреработването"

Долуподписаният/долуподписаната

Светлин Петров Василев

Декларирам, че настоящата научна разработка е мое лично дело и резултатите и приносите, които представям в нея, произтичат от проведени от мен изследвания.

Декларирам, че представената от мен информация във вид на изводи и резултати, получени, описани и/или публикувани от други учени, са надлежно и подробно цитирани в приложената библиография.

Декларирам, че съм спазил/а изискванията за авторско право по отношение на използваните източници и не съм ползвал/а неправомерно чужди текстове, без да посоча техния автор и източник.

Декларирам, че не съм прилагал/а настоящата разработка за придобиване на научна степен в друго висше училище, университет или научен институт в Р България.

Известна ми е наказателната отговорност по чл.313 НК за деклариране на неверни данни.

Декларатор:

Дата: 15.07.2026г

Светлин Петров Василев

Подпис; трите имена

VIII. Списък на публикациите по темата на дисертацията

1. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Ivanov, M.; Dinkov, R.; Argirov, G.; **Vasilev, S.**; Yordanov, D. Validation of Diesel Fraction Content in Heavy Oils Measured by High Temperature Simulated Distillation and Physical Vacuum Distillation by Performance of Commercial Distillation Test and Process Simulation. Appl. Sci. 2022, 12, 11824. <https://doi.org/10.3390/app122211824>
2. Stratiev, D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Nenov, S.; Dinkov, R.; Shishkova, I.; Kolev, I.V.; Yordanov, D.; **Vasilev, S.**; Atanassov, K.; et al. Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fluids by Empirical Correlations and Artificial Neuron Networks. Processes 2023, 11, 426. <https://doi.org/10.3390/pr11020426>
3. Sotirova, E.; **Vasilev, S.**; Stratiev, D.; Shishkova, I.; Sotirov, S.; Nikolova, R.; Veli, A.; Bureva, V.; Atanassov, K.; Georgieva, V.; et al. Comparison of the Methods for Predicting the Critical Temperature and Critical Pressure of Petroleum Fractions and Individual Hydrocarbons. Fuels 2025, 6, 36. <https://doi.org/10.3390/fuels6020036>
4. Stratiev, D.; Nenov, S.; Shishkova, I.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Dinkov, R.; Yordanov, D.; **Vasilev, S.**; Stratiev, D.D.; Prediction of Viscosity of Blends of Heavy Oils with Diluents by Empirical Correlations and Artificial Neural Network, Ind. Eng. Chem. Res. 2023, 62, 49, 21449–21463 <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02472>
5. **Vasilev, S.**; Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Yordanov, D.; Abdellatief, T.M.M.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Dimitrov, A.; Georgieva, V.; et al. Oil Characterization, Molecular Modeling and Process Simulation in Petroleum Research and Industry, Opportunities, Challenges and Perspectives. Molecules 2026, 31, 1645. <https://doi.org/10.3390/molecules31101645>
6. **Vasilev, S.**; Stratiev, D.; Shiskova, I.; Yordanov, D.; Abdellatief, T.M.M.; Nikolova, R.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Dimitrov, A.; Georgieva, V. Input Data for Molecular Reconstruction of Petroleum Fractions—A Reality Check. Processes 2026, 14, 1606. <https://doi.org/10.3390/pr14101606>

IX. Забелязани цитати на публикациите, свързани с разработването на дисертационния труд

Stratiev, D.; Shishkova, I.; Ivanov, M.; Dinkov, R.; Argirov, G.; Vasilev, S.; Yordanov, D. Validation of Diesel Fraction Content in Heavy Oils Measured by High Temperature Simulated Distillation and Physical Vacuum Distillation by Performance of Commercial Distillation Test and Process Simulation. Appl. Sci. 2022, 12, 11824.

1. Kosolapova, S.M.; Smal, M.S.; Rudko, V.A.; Pyagay, I.N. A New Approach for Synthesizing Fatty Acid Esters from Linoleic-Type Vegetable Oil. Processes 2023, 11, 1534. <https://doi.org/10.3390/pr11051534>.
2. Kukharova, T.; Martirosyan, A.; Asadulagi, M.-A.; Ilyushin, Y. Development of the Separation Column's Temperature Field Monitoring System. Energies 2024, 17, 5175. <https://doi.org/10.3390/en17205175>.
3. Yan, H.; Zhao, C.; Zuo, X.; Shu, J.; Hua, W.; Guan, L.; Gu, K. Research on a Small Oil Detection Instrument Combining Micro-Distillation Range Analyzer and Raman Spectroscopy Technology. Sensors 2025, 25, 2130. <https://doi.org/10.3390/s25072130>.
4. Everton Colling, Marcelo Farenzena, and Jorge Otávio Trierweiler. Data-Driven Prediction of Intermediate Product Properties in Petroleum Refining. Ind. Eng. Chem. Res. 2025, 64, 49, 23510–23521, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5c02838>.

Dicho Stratiev, Svetoslav Nenov, Ivelina Shishkova, Sotir Sotirov, Evdokia Sotirova, Rosen Dinkov, Dobromir Yordanov, Dimitar Pilev, Krassimir Atanasov, Svetlin Vasilev, and Danail Dichev Stratiev. Prediction of Viscosity of Blends of Heavy Oils with Diluents by Empirical Correlations and Artificial Neural Network. Ind. Eng. Chem. Res. 2023, 62, 49, 21449–21463.

5. José A. D. Muñoz and Jorge Ancheyta, Techno-Economic Study of the Effect of Different Distillates and Crude Oil Diluents on the Transportation by Pipeline of Heavy Crude Oil. Ind. Eng. Chem. Res. 2024, XXXX, XXX, XXX-XXX, Publication Date: January 17, 2024, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c04316>.
6. Anoop Kishore Vatti, Srikanth Divi, Poulumi Dey, Effectiveness of inhibitors to prevent asphaltene aggregation: Insights from atomistic and molecular simulations. J. Chem. Phys. 160, 090901 (2024), <https://doi.org/10.1063/5.0190779>.
7. Jhoan Toro-Mendoza, Honoring Prof. Muthanna H. Al-Dahhan. Ind. Eng. Chem. Res. 2024, 63, 13, 5411–5413, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c00676>.
8. A.D. Kulkarni, P.D. Khurpade, S. Nandi, Estimation of SARA Composition of Crudes Purely from Density and Viscosity using Machine Learning Based Models, Petroleum, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2024.06.001>.
9. Wende Tian, Guangchao Ji, Shaochen Wang, Zhe Cui, and Suli Sun. Intelligent Soft Measurement of Catalyst Activity during a Polyethylene Reaction Based on Mechanistic Modeling and Deep Learning. Ind. Eng. Chem. Res. 2024, XXXX,

XXX, XXX-XXX, Publication Date: June 17, 2024,
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c00410>.

10. Adam Dudáš, Alžbeta Michalíková, and Roman Jašek. Fuzzy Masks for Correlation Matrix Pruning. *IEEE Access*, 2025, DOI 10.1109/ACCESS.2025.3544027.
11. Muhamad Amir Mohd Fadzil, Suhaimi Abdul Razak, Adi Aizat Razali, Mohammad Nazir Mohd Salleh, and Haslinda Zabiri. Calculation of the Viscosity of a Mixture of Heavy Hydrocarbon Oil with Temperature Relation Consideration. *ACS Omega* 2025, 10, 29, 31274–31297, <https://doi.org/10.1021/acsomega.4c06517>.
12. Osamah Alomair , Ebtisam Foad, Adel Elsharkawy. Effects of asphaltene and resin contents on crude oil viscosity: Experimental and modeling studies. *Fuel* 405 (2026) 136575, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2025.136575>.
13. Quande Li , Hongying Li , Yuxuan He , Yiwei Xie , Yichen Wei , Yang Su , Jiabao Kang , Ruisen Fang , Zhaoming Yang , Jinjun Zhang , Interpretable Viscosity Prediction of Waxy Crude Oils via Physics-guided Machine Learning, *Journal of Pipeline Science and Engineering* (2026), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpse.2026.100508>.
14. X. Ma, S. Yang, P. Wei, J. Wang, H. Sun, Targeted deaggregation of asphaltenes by a natural deep eutectic solvent for ultra-effective viscosity reduction and enhanced heavy oil recovery, *Chemical Engineering Science* (2026), doi: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2026.124496>.

Sotirova, E.; Vasilev, S.; Stratiev, D.; Shishkova, I.; Sotirov, S.; Nikolova, R.; Veli, A.; Bureva, V.; Atanasov, K.; Georgieva, V.; Stratiev, D.D.; Nenov, S. Comparison of the Methods for Predicting the Critical Temperature and Critical Pressure of Petroleum Fractions and Individual Hydrocarbons. *Fuels* 2025, 6, 36. <https://doi.org/10.3390/fuels6020036>.

15. Abdellatif, T.M.M.; Mustafa, A.; Handawy, M.K.M.; Abdelghany, M.B.; Duan, X. Sustainable Production of Eco-Friendly, Low-Carbon, High-Octane Gasoline Biofuels Through a Synergistic Approach for Cleaner Transportation. *Fuels* 2025, 6, 49. <https://doi.org/10.3390/fuels6030049>.
16. Георги Паличев, Георги Георгиев, Добромир Йорданов. ОБЗОР НА ПУБЛИКУВАНИТЕ ИЗСЛЕДВАНИЯ ЗА ПРИЛАГАНЕ НА ИНТЕРКРИТЕРИАЛНИЯ АНАЛИЗ В ОБЛАСТТА НА ХИМИЯТА И ТЕХНОЛОГИЯТА НА НЕФТА. *ИНДУСТРИАЛНИ ТЕХНОЛОГИИ* ТОМ 12 (1) 2025, 108–127.

Stratiev, D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Nenov, S.; Dinkov, R.; Shishkova, I.; Kolev, I.V.; Yordanov, D.; Vasilev, S.; Atanasov, K.; Simeonov, S.; Palichev, G. Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fluids by Empirical Correlations and Artificial Neuron Networks. *Processes* 2023, 11, 426.

17. Beskopylny, A.N.; Chepurnenko, A.; Meskhi, B.; Stel'makh, S.A.; Shcherban', E.M.; Razveeva, I.; Kozhakin, A.; Zavolokin, K.; Krasnov, A.A. Detection and Dispersion

- Analysis of Water Globules in Oil Samples Using Artificial Intelligence Algorithms. *Biomimetics* 2023, 8, 309. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8030309>.
18. Hossein Saberi, Milad Karimian, Ehsan Esmaeilnezhad, Performance evaluation of ferro-fluids flooding in enhanced oil recovery operations based on machine learning. *Engineering Applications of Artificial Intelligence* 132 (2024) 107908, <https://doi.org/10.1016/j.engappai.2024.107908>.
 19. A.D. Kulkarni, P.D. Khurpade, S. Nandi, Estimation of SARA Composition of Crudes Purely from Density and Viscosity using Machine Learning Based Models, *Petroleum*, 2024, <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2024.06.001>.
 20. Р.В. Бондарев, И.Р. Сираева, Г.Д. Сергеев, А.И. Валеева, А.И. Сафиуллина, А.А. Лобанов, Эвристический алгоритм расчета компонентного состава газа рекомбинации без адаптированного уравнения состояния. *Актуальные проблемы нефти и газа*. Т. 15, № 2, 2024, 97-120, <https://doi.org/10.29222/ipng.2078-5712.2024-15-2.art1>, <http://oilgasjournal.ru>.
 21. Д. Ю. Сладков, М. С. Григораш. Расчет свойств нефтяных фракций в процессе гидрокрекинга. *ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ. Материалы XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского*. Том 1, 20–24 мая 2024 г. Томск 2024.
 22. Salim Ok, Talha Furkan Canan, Sohaib Kholosy, Shunmugavel Ponnuswamy, Michael Fernandes, Shibu Jose, Mustafa Al-Shamali, Ali Qubian. Supervised Learning to Improve Software for Crude Oil Analysis Using Low-Field NMR Relaxometry. *Energy Fuels* 2025, XXXX, XXX, XXX-XXX, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.4c05397>.
 23. Harez Rashid Ahmed · Abdulsalam Rahim Karim. Thermodynamic Evaluation of Crude Oil Using ASTM Characterization and Aspen HYSYS Simulation. *Thermodynamic Evaluation of Crude Oil Using ASTM Characterization and Aspen HYSYS Simulation*.
 24. Razzaq, R., Habib, S., Khan, Z. et al. AI-enhanced modeling of thermal and mass transport in Casson fluids with non-Fourier double diffusion and Hall ion effects. *J Therm Anal Calorim* (2026). <https://doi.org/10.1007/s10973-025-15159-8>.
 25. Fouad Sadig Rashed, Tayeb Taher Elfarah. Empirical Correlations for Predicting the Molecular Weight of Libyan Vacuum Gas Oil Fraction. *Journal of Advance and Future Research*. Volume 3, Issue 11 November 2025, 821-825

Х. Цитирана литература

1. Kaes, G. Refinery Process Modeling, a Practical Guide to Steady State Modeling of Petroleum Processes; Athens Printing Company: Athens, Greece, 2000.
2. Golden, S.; Barletta, T.; White, S. Vacuum unit performance. *Sour. Heavy* 2012, 11–15. Available online: www.digitalrefining.com/article/1000565
3. Golden, S.; Villalanti, D.C.; Martin, G.R. Feed characterization and deep cut vacuum columns: Simulation and design. In *Proceedings of the AIChE 1994 Spring National Meeting*, Atlanta, GA, USA, 18–20 April 1994.
4. Golden, S.; Barletta, T. Designing vacuum units. *PTQ* 2006, Q2, 105–110.
5. Technical Data Book – Petroleum Refining, Sixth Edition, April 1997, American Petroleum Institute, API Publishing Services, 1220 L Street, N.W., Washington, D.C. 20005.
6. ASTM D7169-20e1, Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography, Last Updated Aug 25, 2023
7. Riazi, M.R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions, 1st ed; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2005; pp. 1–407.
8. Stratiev, D.S.; Marinov, I.; Nedelchev, A.; Velkov, I.; Stratiev, D.D.; Veli, A.; Mitkova, M.; Stanulov, K. Evaluation of approaches for conversion of ASTM into TBP distillation data of oil fractions. *OGEM* 2014, 4, 216–221.
9. Goosens, A.G. Prediction of molecular weight of petroleum fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1996, 35, 985–988.
10. Sinha, U.; Dindoruk, B.; Soliman, M. Machine learning augmented dead oil viscosity model for all oil types. *J. Pet. Sci. Eng.* 2020, 195, 107603.
11. Liñan, L.Z.; Lima, N.M.N.; Maciel, M.R.W.; Filho, R.M.; Medina, L.C.; Embiruçu, M. Correlation for predicting the molecular weight of Brazilian petroleum residues and cuts: An application for the simulation of a molecular distillation process. *J. Pet. Sci. Eng.* 2011, 78, 78–85.
12. Lemus, M.C.S.; Schoeggl, F.; Taylor, S.D.; Yarranton, H.W. Physical properties of heavy oil distillation cuts. *Fuel* 2016, 180, 457–472.
13. Schneider, D.F. Select the Right Hydrocracbon Molecular Weight Correlation. Available online: <https://www.stratusengr.com/Articles/MoleWt.pdf>
14. Riazi, M.R.; Daubert, T.E. Prediction of molecular-type analysis of petroleum fractions and coal liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1986, 25, 1009–1015.
15. Hadavimoghaddam, F.; Ostadhassan, M.; Heidaryan, E.; Sadri, M.A.; Chapanova, I.; Popov, E.; Cheremisin, A.; Rafieepour, S. Prediction of dead oil viscosity: Machine learning vs. classical correlations. *Energies* 2021, 14, 930.
16. Hosseinifar, P.; Shahverdi, H. Prediction of the ASTM and TBP distillation curves and specific gravity distribution curve for fuels and petroleum fluids. *Can. J. Chem. Eng.* 2022, 100, 3288–3310.

17. Stratiev, D.; Shishkova, I.; Dinkov, R.; Nenov, S.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Kolev, I.; Ivanov, V.; Ribagin, S.; Atanassov, K.; et al. Prediction of petroleum viscosity from molecular weight and density. *Fuel* 2023, 331, 125679.
18. Hajipour, S.; Satyro, M.A. Uncertainty Analysis Applied to Thermodynamic Models and Process Design—1. Pure Components. *Fluid Phase Equilibria* 2011, 307, 78–94. [CrossRef]
19. Atanassov, K.; Atanassova, V.; Chountas, P.; Mitkova, M.; Sotirova, E.; Sotirov, S.; Stratiev, D. Intercriteria analysis over normalized data. In *Proceedings of the 2016 IEEE 8th International Conference on Intelligent Systems (IS)*, Sofia, Bulgaria, 4–6 September 2016; pp. 564–566.
20. Atanassov, K. *On Intuitionistic Fuzzy Sets Theory*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2012.
21. Stratiev, D.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Nenov, S.; Dinkov, R.; Shishkova, I.; Kolev, I.V.; Yordanov, D.; **Vasilev, S.**; Atanassov, K.; et al. Prediction of Molecular Weight of Petroleum Fluids by Empirical Correlations and Artificial Neuron Networks. *Processes* 2023, 11, 426.
22. Soave, G. Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.* 1972, 27, 1197–1203.
23. Lee, B.I.; Kesler, M.G. A Generalized thermodynamic correlation based on the three-parameter corresponding states. *AIChE J.* 1975, 21, 510–527.
24. Atanassov, K.; Mavrov, D.; Atanassova, V. Intercriteria Decision Making: A New Approach for Multicriteria Decision Making, Based on Index Matrices and Intuitionistic Fuzzy Sets. In *Issues in Intuitionistic Fuzzy Sets and Generalized Nets*, 11; Atanassov, K., Kacprzyk, J., Krawczak, M., Szmidt, E., Eds.; Warsaw School of Information Technology: Warsaw, Poland, 2014; pp. 1–8.
25. Hernández, E. A.; Sánchez-Reyna, G.; Ancheyta, J. Comparison of mixing rules based on binary interaction parameters for calculating viscosity of crude oil blends. *Fuel* 2019, 249, 198–205.
26. Centeno, G.; Sánchez-Reyna, G.; Ancheyta, J.; Muñoz, J. A. D.; Cardona, N. Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends. *Fuel* 2011, 90, 3561–3570.
27. Kumar, R.; Maheshwari, S.; Voolapalli, R. K.; Upadhyayula, S. Investigation of physical parameters of crude oils and their impact on kinematic viscosity of vacuum residue and heavy product blends for crude oil selection. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2021, 120, 33–42.
28. Ma, X.; Al-Mutairi, A.; Marafi, A. M. J.; Al-Hamad, S. M.; Cui, Q.; Mochida, I. Experimental and modeling studies of dynamic viscosity of atmospheric residue blends at different temperatures; SSRN. Available via the Internet at: <https://ssrn.com/abstract=4084348>. Posted: April 15, 2022.

29. Kolev, I.; Stratiev, D.; Shishkova, I.; Atanasov, K.; Ribagin, S.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Stratiev, D. D. Effect of crude oil quality on properties of hydrocracked vacuum residue and its blends with cutter stocks to produce fuel oil. *Processes* 2023, 11, 1733.
30. Aboul-Seoud, A. L.; Moharam, H. M. A generalized viscosity correlation for undefined petroleum fractions. *Chem. Eng. J.* 1999, 72, 253–256.
31. Centeno, G.; Sánchez-Reyna, G.; Ancheyta, J.; Muñoz, J. A. D.; Cardona, N. Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends. *Fuel* 2011, 90, 3561–3570.
32. Talebkeikhah, M.; Amar, M. N.; Naseri, A.; Humand, M.; Hemmati-Sarapardeh, A.; Dabir, B.; Ben Seghier, M. E. A. Experimental measurement and compositional modeling of crude oil viscosity at reservoir conditions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2020, 109, 35–50.
33. Ssebadduka, R.; Le, N. N. H.; Nguele, R.; Alade, O.; Sugai, Y. Artificial neural network model prediction of bitumen/light oil mixture viscosity under reservoir temperature and pressure conditions as a superior alternative to empirical models. *Energies* 2021, 14, 8520.
34. White, C.M.; Perry, M.B.; Schmidt, C.E.; Douglas, L.J. Relationship between refractive indices and other properties of coal hydrogenation distillates. *Energy Fuels* 1987, 1, 99–105.
35. Shu, W. R. A viscosity correlation for mixtures of heavy oil, bitumen, and petroleum fractions. *SPE J.* 1984, 24, 277–282.
36. Rahmes, V. H.; Nelson, W. L. Viscosity Blending Relationships of Heavy Petroleum Oils. *Anal. Chem.* 1948, 20 (10), 912–915.
37. Faris, H. A.; Sami, N. A.; Abdulrazak, A. A.; Sangwai, J. S. The Performance of Toluene and Naphtha as Viscosity and Drag Reducing Solvents for the Pipeline Transportation of Heavy Crude Oil. *Pet. Sci. Technol.* 2015, 33 (8), 952–960.
38. Joback, K.G.; Reid, R.C. Estimation of pure component properties from group-contributions, *Chem. Eng. Comm.* 1987, 57, 1-6, 233-243.
39. Constantinou, L.; Gani, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE J.* 1994, 40, 1697–1710.
40. Alshehri, A.S.; Tula, A.K.; You, F.; Gani, R. Next generation pure component property estimation models: With and without machine learning techniques. *AIChE J.* 2022, 68, 6, e17469.
41. Pure-Component-Property-Estimation website for Abdullelah-Gani method: <https://github.com/PEESEgroup/Pure-Component-Property-Estimation>
42. Xie, Z.; Wu, Y.; Chen, Z.; Zhang, L. Crude oil molecular reconstruction based on bulk property evaluation data. *Chem. Eng. Sci.* 2026, 322, 123880.
43. Brandolín, S. E.; Benelli, F. E.; Ivana, M.; Scilipoti, J. Ugropy: An Extensible Python Package for Thermodynamic Model Functional Group Identification via Mathematical Optimization, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2025, 64, 35, 17217-17227.

44. Ugropy Python Library version 3.1.6 Available online: <https://github.com/ipqa-research/ugropy>
45. Sapre, A.V. Kinetic modeling at Mobil: An historical perspective. Mobil Workshops on chemical reactions of complex mixtures. 222-253, New York: Van Nastrand Reinhold 1990.
46. Campbell, D.M.; Bennett, C.; Hou, Z.; Klein, M.T. Attribute-based modeling of resid structure and reaction. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009, 48, 1683–1693.
47. Ren, Y.; Liao, Z.; Sun, J.; Jiang, B.; Wang, J.; Yang, Y.; Wu, Q. Molecular reconstruction: Recent progress toward composition modeling of petroleum fractions. *Chem. Eng. J.* 2019, 357, 761–775.
48. Wang, M.; Yang, H.; Wang, J.; Gu, T.; Zhong, M.; Dai, Z.; Li, J. Structure-oriented lumping method: An effective tool for molecular refining. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023, 62, 12845–12854.
49. Chen, Z.; Zhao, X.; Wu, J.; Xu, C.; Zhang, L. Recent progress toward molecular-level kinetic model for complex hydrocarbon conversion processes. *Chem. Eng. J.* 2024, 487, 150462.
50. Kheirollahi, S.; BinDahbag, M.; Abbasi, Z.; Hassanzadeh, H. Identification of representative compounds for saturate, aromatic, resin, and asphaltene (SARA) fractions using the SARA-HPLC technique. *Analyst* 2025, 150, 3643.
51. Hinkle, A.; Shin, E.J.; Liberatore, M.W.; Herring, A.M.; Batzle, M. Correlating the chemical and physical properties of a set of heavy oils from around the world. *Fuel* 2008, 87, 3065–3070.
52. Shishkova, I.; Stratiev, D.; Kolev, I.V.; Nenov, S.; Nedanovski, D.; Atanassov, K.; Ivanov, V.; Ribagin, S. Challenges in petroleum characterization—a review. *Energies* 2022, 15, 7765.
53. Li, S.; Zhang, Z.; Li, Z.; Cai, G.; Zhang, L.; Shi, Q. Molecular composition reconstruction of naphtha fractions through data-driven modeling and interpretable optimization. *Chem. Eng. Sci.* 2026, 320, 122655.
54. Ramirez-Corredores, M.M. *The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2017.
55. Riazi, M.R.; Daubert, T.E. Prediction of the composition of petroleum fractions. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1980, 19, 289–294.
56. Zhou, X.; Yang, Q.; Yang, S.; Yan, H.; Feng, X.; Liu, Y.; Zhao, H.; Wang, H.; Chen, D.; Chen, X.; Yang, C. One-step leap in achieving oil-to-chemicals by using a two-stage riser reactor: Molecular-level process model and multi-objective optimization strategy. *Chem. Eng. J.* 2022, 444, 136684.
57. Zhang, C.; Bi, K.; Qiu, T. Molecular reconstruction of crude oil: Novel structure-oriented homologous series lumping with a cloud model. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2022, 61, 18810–18820.

58. Sihang, C.; Qifu, L.; Feng, Y.; Bo, X.; Linlin, M.; Lianfeng, H.; Yubin, W.; Luxin, J. Prediction of crude oil physical properties based on molecular compositional modeling approach. *Energy Sci. Eng.* 2024, 12, 3730–3742.
59. Broeke, T. PAC core GC portfolio. In *Proceedings of the IV ROFA Symposium*, Belgrade, Serbia, 2025.
60. Wang, H.; Chen, Q.; Ouyang, D.; Sun, L.; Wang, Z.; Luo, G.; Tian, W.; Yang, D.; Liu, Y.; Yuan, Z. Simulation research on molecular-level overall petroleum refining process based on structure-oriented lumping. *Chem. Eng. Sci.* 2025, 312, 121629.
61. Petti, T.F.; Trauth, D.M.; Stark, S.M.; Neurock, M.; Yasar, M.; Klein, M.T. CPU issues in the representation of the molecular structure of petroleum resid through characterization, reaction, and Monte Carlo modeling. *Energy Fuels* 1994, 8, 570–575.
62. Campbell, D.M.; Klein, M.T. Construction of a molecular representation of a complex feedstock by Monte Carlo and quadrature methods. *Appl. Catal. A Gen.* 1997, 160, 41–54.
63. Bingham, E. C. The variable pressure method for the measurement of viscosity. Part II. *Am. Soc. Test. Mater.* 1918, 18, 10.
64. Yang, X.; Shen, H.; Fang, G.; Ma, Q.; Cheng, S.; Yang, J. Practical molecular reconstruction method for heavy oil based on SARA fractions simulated blending. *Chem. Eng. J.* 2025, 508, 161050.
65. Stratiev, D.; Dinkov, R.; Shiskova, I.; Nedelchev, A.; Kolev, I.; Argirov, G.; Sotirov, S.; Sotirova, E.; Bureva, V.; Atanassov, K.; Yordanov, D.; Nenov, S.; Stratiev, D.D. Feed variability effect on performance of a commercial residue hydrocracker. *Processes* 2025, 13, 3486.
66. van den Berg, F.G.A.; Heijnis, R.M.A.; Stamps, P.A.; Kramer, P.A. A geochemical framework for understanding residue properties. *Pet. Sci. Technol.* 2003, 21, 449–460.
67. De Oliveira, L.P.; Vazquez, A.T.; Verstraete, J.J.; Kolb, M. Molecular reconstruction of petroleum fractions: Application to vacuum residues from different origins. *Energy Fuels* 2013, 27, 3622–3641.
68. Zhang, L.; Hou, Z.; Horton, S.R.; Klein, M.T.; Shi, Q.; Zhao, S.; Xu, C. Molecular representation of petroleum vacuum resid. *Energy Fuels* 2014, 28, 1736–1749.
69. Wang, N.; Peng, C.; Cheng, Z.; Zhou, Z. Molecular reconstruction of vacuum gas oils using a general molecule library through entropy maximization. *Chin. J. Chem. Eng.* 2022, 48, 21–29.
70. Song, W.; Gong, Y.; Zhang, N. Database integrated molecular characterization framework for full-range petroleum fractions. *Energy Fuels* 2025, 39, 20213–20227.
71. AspenTech. Optimize refining operations using plant digital twin based on molecular modeling. <https://www.aspentech.com/en/resources/white-papers/optimize-refining-operations-using-plant-digital-twin-based-on-molecular-modeling> .

72. Harclerode, C. The Digital Refinery. <https://www.aveva.com/content/dam/aveva/documents/white-papers/Whitepaper-The-Digital-Refinery-1.pdf>.
73. Chen, Z.; Wang, G.; Zhao, S.; Zhang, L. Prediction of molecular distribution and temperature profile of FCC process through molecular-level kinetic modeling. *Chem. Eng. Sci.* 2022, 264, 118189.
74. Eckert, E.; Vaněk, T. Improvements in the selection of real components forming a substitute mixture for petroleum fractions. *Chem. Pap.* 2009, 63, 399–405.
75. Oyegoke, T. Thermodynamic insights into ethene dehydrogenation: An examination of open-source process simulator predictive precisions for boosting reliability and widespread acceptance. *Next Chem. Eng.* 2026, 2, 100018.
76. Agi, D.T.; Jones, K.D.; Watson, M.J.; Lynch, H.G.; Dougher, M.; Chen, X.; Carlozo, M.N.; Dowling, A.W. Computational toolkits for model-based design and optimization. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2024, 43, 100994.