

Анифе Исмаил Вели

**НОВИ ПОДХОДИ ПРИ ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА НЕФТ И
НЕФТЕНИ ДЕРИВАТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**на дисертационен труд, представен за присъждане
на образователна и научна степен „Доктор“**

**Специалност 02.10.23. „Технология на природните и синтетични
горива“**

Научни ръководители:

Проф. д-р Магдалена Миткова

Доц. д-н Дичо Стратиев

Анифе Исмаил Вели

**НОВИ ПОДХОДИ ПРИ ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА НЕФТ И
НЕФТЕНИ ДЕРИВАТИ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

**на дисертационен труд, представен за присъждане
на образователна и научна степен „Доктор“**

**Специалност 02.10.23. „Технология на природните и синтетични
горива“**

Научни ръководители:

Проф. д-р Магдалена Миткова

Доц. д-н Дичо Стратиев

Дисертационният труд е изложен на 156 стандартни страници, включва 26 фигури, 48 таблици и 232 цитирани литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден и допуснат до защита на заседание на катедрения съвет на катедра „Индустириални технологии и мениджмънт“ при Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас.

Защитата на дисертационния труд ще се състои на 201 г. отч. в зала №....., ОК, Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, на заседание на научно жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в деловодството на Университет “Проф. д-р Асен Златаров” – гр. Бургас, бул. „Проф. Яким Якимов“ № 1.

Автор: Анифе Исмаил Вели

Заглавие: **НОВИ ПОДХОДИ ПРИ ОХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА НЕФТ И НЕФТЕНИ ДЕРИВАТИ**

Исказвам искрената си благодарност на научните си ръководители проф. д-р Магдалена Миткова и доц. д-н Дичо Стратиев за непрекъснатата подкрепа, мотивация, консултации и напътствия по време на моята докторантура. Благодаря за предоставения ми шанс и оказаното доверие!

Специални благодарности дължа на д-р Ивелина Шишкова, колектива на Изследователска лаборатория и екипа на Главния технолог при „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД, за това че винаги бяха на разположение при решаването на научни проблеми и практически въпроси свързани с моята работа.

Не на последно място, благодаря на семейството си, за търпението, помощта и безусловната им обич и подкрепа!

СПИСЪК НА ИЗПОЛЗВАНИТЕ СЪКРАЩЕНИЯ

Ар	съдържание на аренови въглеводороди, wt. %
Ар _{ВГО}	съдържание на аренови въглеводороди във вакуумния газьол, wt. %
Ар _{ВО}	съдържание на аренови въглеводороди във вакуумния остатък, wt. %
Ар _{ДФ}	съдържание на аренови въглеводороди в дизеловата фракция, wt. %
Ар _{КФ}	съдържание на аренови въглеводороди в керосиновата фракция, wt. %
Ар _{ЛБФ}	съдържание на аренови въглеводороди в леката бензинова фракция, wt. %
Ар _{ТБФ}	съдържание на аренови въглеводороди в тежката бензинова фракция, wt. %
АД-4	инсталация за атмосферна дестилация - 4
АЕТ	атмосферно еквивалентна температура на кипене
АО	атмосферен остатък
АО _{Добив}	добив на атмосферен остатък
Ас	съдържание на асфалтени, wt. %
Ас _{ВО}	съдържание на асфалтени във вакуумния остатък, wt. %
Ас _{нефт}	съдържание на асфалтени в нефта, wt. %
ВБ	висбрекинг
ВГО	вакуумен газьол
ВД-2	инсталация за вакуум дестилация – 2
ВО	вакуумен остатък
ВО _{Добив}	добив на вакуумен остатък
ВТСД	високотемпературна симулантна дестилация
ДФ	дизелова фракция
ИКрА	интеркритериален анализ
ИРМ	интуиционистки размити множества
ИТК	истинска температура на кипене
КГ	котелно гориво
КК	край на кипене
ККр	каталитичен крекинг
КФ	керосинова фракция
КФ _{Добив}	добив на керосинова фракция
ЛБФ	лека бензинова фракция (НК – 110°C)
ЛБФ _{Добив}	добив на лека бензинова фракция

ЛКГ	лек каталитичен газьол
ЛНБ	Лукойл Нефтохим Бургас
М	молекулна маса
Метали _{ВО}	съдържание на метали (Ni+V) във вакуумния остатък
МЦА	моноциклични аренови въгледороди
Нас	съдържание на наситени (П+ЦП) въгледороди, wt.%
Нас _{ВГО}	съдържание на наситени въгледороди във вакуумния газьол, wt.%
Нас _{ВО}	съдържание на наситени въгледороди във вакуумния остатък, wt.%
Нас _{ДФ}	съдържание на наситени въгледороди в дизеловата фракция, wt.%
Нас _{КФ}	съдържание на наситени въгледороди в керосиновата фракция, wt.%
Нас _{ЛБФ}	съдържание на наситени въгледороди в леката бензинова фракция, wt.%
Нас _{ТБФ}	съдържание на наситени въгледороди в тежката бензинова фракция, wt.%
НАСА	наситени, арени, смоли и асфалтени
НК	начало на кипене
П	съдържание на парафини, wt.%
П _{ЛБФ}	съдържание на парафини в леката бензинова фракция, wt.%
ПЦА	полициклични аренови въгледороди
ПЦА _{ВГО}	съдържание на полициклични арени във вакуумния газьол
См _{ВО}	съдържание на смоли във вакуумния остатък, wt.%
САО	средноаритметично абсолютно отклонение
СД	симулантна дестилация
Сяра _{ДФ}	съдържание на сяра в дизеловата фракция
Сяра _{ВГО}	съдържание на сяра във вакуумния газьол
Сяра _{ВО}	съдържание на сяра във вакуумния остатък
Сяра _{нефт}	съдържание на сяра в нефта
ТБФ	тежка бензинова фракция (110 – 180°C)
ТБФ _{Добив}	добив на тежка бензинова фракция
ТЕ	толуенов еквивалент
ТКГ	тежък каталитичен газьол
ХО	хидроочистка
ХТ	хептанов тест
ХТДФ	хидротретирана дизелова фракция
ЦП	циклопарафини (нафтени)

ЦЧ	цетаново число
API	Американски нефтен институт (<i>American Petroleum Institute</i>)
API – TDB	<i>American Petroleum Institute – Technical Data Book</i>
ASTM	Американско дружество за тестване и материали (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
C ₇ – Ac _{BO}	съдържание на асфалтени във вакуумния остатък, утаени, чрез <i>n</i> -хептан
CCR	кокс по Конрадсон
CCR _{BO}	съдържание кокс по Конрадсон във вакуумния остатък
CH	съотношение въглерод/водород
CI	индекс на колоидна нестабилност
IN	число на неразтворимост
Ni	съдържание на никел, ppm
RSA	апарат за анализ на стабилността на остатаци (<i>Residual Stability Analyzer</i>)
S-	колоидна стабилност
S _a	способността на асфалтените да останат в колоидна дисперсия
S _{aBO}	способността на асфалтените във вакуумния остатък да останат в колоидна дисперсия
S _o	пептизираща сила на малтевата фаза в нефта
SBN	число на разтворимост при смесване
SBN ^{Caspian Heavy}	число на разтворимост при смесване на нефт <i>Caspian Heavy</i>
SBN _{КГ}	число на разтворимост при смесване на котелното гориво
SBN _{НН}	число на разтворимост при смесване на неразтварящия нефт
SBN _{РН}	число на разтворимост при смесване на разтварящия нефт
SG	относителната плътност на фракцията при 15.5°C (60°F), спрямо плътността на водата, при същата температура
V	съдържание на ванадий, ppm
V _{нефт}	обем на нефт, ml
V _{НН}	обем на неразтварящия нефт, ml
V _{РН}	обем на разтварящия нефт, ml
V _T	обем на толуена, ml
V _X	обем на <i>n</i> -хептан, ml
Vis	условен вискозитет по Енглер, °E
ν	кинематичен вискозитет, mm ² /s
ν _{BO}	кинематичен вискозитет на вакуумен остатък, mm ² /s

ВЪВЕДЕНИЕ

Нефтът е основен източник на енергия за промишлеността, отоплението, транспорта и също така осигурява суровини за нефтохимията, за производство на полимери, пластмаси и много други продукти. Въпреки, че другите форми на енергия, като тази от каменни въглища, природен газ, ядрена енергия и възобновяеми източници, направиха опит да заменят енергията, доставяна от нефта, течното състояние на нефта, му дава голямо предимство. В резултат на това, той може лесно да се съхранява и транспортира в концентрирана форма на химическа енергия, която е сравнително безопасна. Приблизително 30% от световното потребление на енергията добивана днес, е на основата на нефтени продукти, като около 63% от потреблението на нефт е в сферата на транспортния сектор. Според прогнозите на *International Energy Outlook*, нефтът се очертава като основен източник на енергия и до 2040г., като световното потребление на нефт и други течни горива се очаква да нарастне от 90 милиона барела на ден (б/д) през 2012 г. до 100 милиона б/д през 2020 г. и 121 милиона б/д през 2040 г.

Напоследък, нефтопреработвателният бизнес е изправен пред редица предизвикателства, отнасящи се до ниски и неустойчиви доходи, влошено качество на суровините, от които трябва да се произвеждат продукти с все по-високо качество и екологични изисквания, които стават все по-строги спрямо процесите и продуктите. В резултат на това, значителен брой рафинерии по света не успяват да отговорят на тези предизвикателства и биват затворени.

Цената на нефта, представляваща около 80% от разходите на една рафинерия, е основният фактор, който оказва най-голямо влияние върху рентабилността на дадена рафинерия. Качеството на даден нефт се определя от това дали от него могат да бъдат получени продукти, които съответстват на пазарните изисквания, както и от относителния дял на произведените от него светли нефтопродукти.

Нефтените фракции и суровият нефт представляват сложна смес от значителен брой въглеводороди ($10^4 - 10^7$) и примеси от относително малки количества сяра-, азот-, кислород- и метал-съдържащи органични съединения. Въглеводородите, съдържащи се в нефта и фракциите му, се различават по молекулна маса, химичен състав и структура. Поради сложността на различните въглеводородни структури, е невъзможно да се анализира индивидуалният въглеводороден състав на нефтените фракции кипящи над 215°C. Ето защо, за охарактеризиране на такава сложна въглеводородна смес, като суровия нефт, се прилага определяне на дестилационните характеристики, чрез метода на истинските температури на кипине (ИТК), както и на определяне на разпределението на плътностите на тесните нефтени фракции, получени при ИТК дестилацията. Тази информация е достатъчна за целите на проектирането, както и за оценка работата на съществуващото нефтопреработвателно оборудване. За съжаление ИТК анализът е продължителен и скъп за изпълнение, което го прави нецелесъобразен за използване при ежедневния мониторинг на качеството на суровия нефт в една

рафинерия. Поради тази причина се търсят други методи за получаване на дестилационните характеристики на нефта и нефтените фракции, които са по-евтини, по-лесни и по-бързи.

Стойността на нефта, освен от количеството на съдържащите се в него ценни светли фракции и от тяхното качество, зависи и от наличието в него на компоненти като нафтенени киселини, седименти и примеси от вида на различни соли. Друг фактор, който също оказва влияние върху относителната стойност на даден нефт, използван като суровина в една рафинерията, е неговата съвместимост с другите видове нефт преработвани в тази рафинерия. Несъвместимите видове нефт могат да понижат ефективността на обезсоляването, което, от своя страна, води до повишаване скоростта на корозия и замърсяване на оборудването. Тяхното преработване в рафинерията може значително да влоши икономиката на рафинерията, вследствие на непланирани спирания за почистване и ремонт на повреденото оборудване. Това подчертава критичната роля на избора на нефт за постигане на добри доходи, надеждна работа и висок „он-стрийм“ фактор (висок процент на използване на нефтопреработвателното оборудване).

В литературата липсват данни за адекватното заместване на ИТК анализа на нефта и на нефтените фракции, както и за връзката между съвместимостта на различни видове нефт и техните свойства. Целта на настоящия дисертационен труд е проучване на нови по-бързи и по-евтини методи за получаване на информация за един от най-важните параметри на суровия нефт и нефтени фракции – дестилационните характеристики по ИТК и изследване връзката между свойствата на нефта и тяхното влияние върху съвместимостта на суровия нефт.

За постигане на целта на дисертационния труд основните задачи на експерименталната и изчислителната работа са:

1. Да се оценят наличните в литературата подходи за превръщане на ASTM дестилации в данни от ИТК на нефтени фракции.
2. Да се разработи метод за превръщане на дестилационни данни на тежки нефтени остатъци от ASTM D1160 в ASTM D5236 (който се приема за аналог на дестилацията по ИТК за остатъчни нефтени фракции).
3. Да се изследва възможността за симулиране на дестилацията по ИТК на нефта, чрез симулантна дестилация по ASTM D7169 и комбинация от физичните методи за дестилация ASTM D86 и ASTM D1160.
4. Да се изследват връзките между свойствата на нефта и тяхното влияние върху стабилността и съвместимостта на различните видове нефт.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

1. Оценка на методите за превръщане на дестилационни данни на нефтени фракции

Относителната плътност, съдържанието на сярна на изследваните видове нефт, както и плътността на фракциите, получени по ИТК на изследваните проби са обобщени в Таблица 1. Избраните нефтени фракции са със съдържание на аренови въглеводороди в широк диапазон: 13 – 87 wt.%. Характеризиращият фактор (K_w) на изследваните фракции, който е показател за съдържанието на парафини в изследваните фракции, варира в диапазон 10.25 – 12.46. Голямото различие в съдържанието на аренови съединения позволява да се изследва становището на *Kaes*, че за потоци с високо съдържание на арени, симулантната дестилация дава неточни резултати.

На Таблицы 2 – 6 са представени средноаритметичните абсолютни отклонения за бензиновите, керосиновите и дизелови фракции между експерименталните данни от ИТК (ИТК_{експ.}) и симулантна дестилация, ИТК_{експ.} и предсказаните ИТК от ASTM D86 по метода на *Daubert* (D D86), ИТК_{експ.} и предсказаните ИТК от ASTM D2887 по метода на *Daubert* (D СД), ИТК_{експ.} и предсказаните ИТК от ASTM D86, прогнозирани от СД по метода на *Daubert* (D СД-D86) и ИТК_{експ.} и ИТК прогнозирани от ASTM D86 чрез метода на *Edmister* (*Edm* D86).

Данните от таблицата сочат, че по отношение на бензиновите, керосиновите и дизеловите фракции дестилационните данни по получени по ASTM D2887 са най-близки до ИТК. Най – неточният метод за превръщане на дестилационни данни за бензиновите фракции е този на *Daubert* за превръщане на данните получени от симулантна дестилация в ИТК, докато по отношение на керосиновите и дизеловите фракции най-неточният метод е този на *Edmister*.

За да може да бъде използван за инженерни пресмятания, всеки дестилационен анализ трябва да бъде коректно проведен. Не винаги, обаче, е възможно анализът на дадена проба да бъде повторен. Ето защо е необходимо средство, с чиято помощ да се проверява достоверността на резултатите от дестилационния анализ. Такъв инструмент би могъл да бъде моделът на *Riazi* за разпределение на температурите на кипене в зависимост от дестилираната обемна или масова част от пробата. Моделът на *Riazi*, изключително добре описва дестилационните данни на различни видове нефт и нефтени фракции. Поради тази причина степента на корелация между модела и съответния дестилационен анализ може да бъде използван като средство за оценка. Относително niskият квадрат на корелационния коефициент (R^2) може да означава неправилно проведен дестилационен анализ. Така например, при опит да се опише дестилацията по ИТК на ЛКГ с помощта на модела на *Riazi* се оказва, че квадратът на корелационния коефициент има стойност 0.9306. След като анализът е повторен, регресията с модела показва коефициент на корелация със стойност $R^2 = 0.9815$ (Фигура 1).

Таблица 1. Физикохимични показатели на нефтените фракции от различен произход.

НЕФТ	REBCO			CPC			SLCO		KIRKUK		BASRAH		VARANDEY		OIL BLEND		
d_4^{20}	0.8675			0.8052			0.8469		0.8633		0.8716		0.8466		0.8485		
Сяра, %	1.290			1.630			0.490		2.810 SGS		2.840		0.613		0.796		
ИТК	d_{15}^{15}	Ар, %	K_w	d_{15}^{15}	Ар, %	K_w	d_{15}^{15}	K_w	d_{15}^{15}	K_w	d_{15}^{15}	K_w	d_{15}^{15}	K_w	d_{15}^{15}	Ар, %	K_w
НК-110	0.711			0.681			0.701		0.678		0.688		0.708		0.704		
110-180	0.766	13.00	11.86	0.763		11.91	0.765		0.758	11.99	0.732	12.46	0.770	11.80	0.769		11.83
180-240	0.811	23.01	11.77	0.805	25.24	11.86	0.810	11.76	0.798	11.94	0.798	11.99	0.807	11.83	0.809	28.95	11.81
240-360	0.855	27.16	11.80	0.842	23.11	11.88	0.854	11.82	0.858	11.80	0.854	11.78	0.850	11.85	0.856	28.67	11.82
360-540	0.915			0.900			0.917		0.932		0.926		0.899		0.880		
540 +	1.003			0.983			0.009		1.047		1.040		0.981		0.999		
Фракции от инсталации за първична и вторична преработка				Прякодест. ДФ от АД-4			ХТДФ от с. 100 на ККр		ХТДФ от ХО-5		ЛКГ от с. 200 на ККр		ТКГ от с. 200 на ККр		Прякодест. ДФ от ВД-2.		
d_{15}^{15}				0.8541			0.8429		0.8652		0.9475		0.9981		0.8978		
Ар, wt%				29.00			24.00		45.00		85.00		87.00		36.00		
K_w				11.93			11.89		11.69		10.33		10.25		11.37		

Таблица 2. Средноаритметични отклонения за бензинови фракции между анализите по ИТК и различните методи за превръщане на дестилационни данни.

Нефт	CAO* бензинови фракции				
	СД и ИТК	ИТК и ИТК (D D86)	ИТК и ИТК (D СД)	ИТК и ИТК (D СД-D86)	ИТК и ИТК (Edm D86)
REBCO	1.9	2.0	5.5	3.6	2.9
CPC	1.7	2.0	5.4	2.8	2.7
Basra	5.0	5.3	7.1	1.7	4.7
Varandey	0.9	2.7	6.0	2.3	3.0
Kirkuk	1.6	2.5	5.4	2.0	3.0
Oil Blend	1.4	2.2	6.5	2.8	3.5
Общо CAO*	2.1	2.8	6.0	2.5	3.3

*CAO – Средноаритметично абсолютно отклонение

Таблица 3. Средноаритметични отклонения за керосиновите фракции между анализите по ИТК и различните методи за превръщане на дестилационни данни.

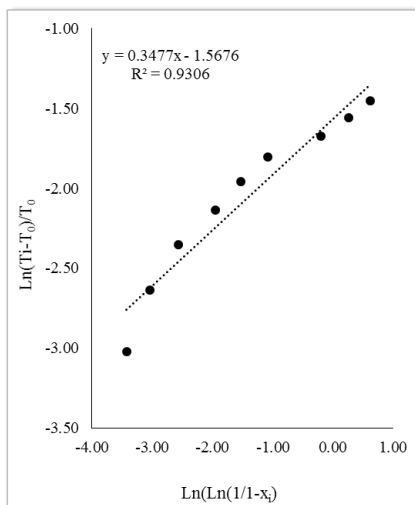
Нефт	CAO* керосинови фракции				
	СД и ИТК	ИТК и ИТК (D D86)	ИТК и ИТК (D СД)	ИТК и ИТК (D СД-D86)	ИТК и ИТК (Edm D86)
REBCO	2.7	5.4	6.4	3.9	7.4
SLCO	3.6	1.6	3.8	1.5	3.4
CPC	1.9	3.2	5.4	1.8	5.1
Basra	2.7	7.4	8.1	4.3	9.4
Varandey	4.3	1.9	6.5	5.0	7.5
Kirkuk	4.8	6.7	8.0	5.9	8.5
Oil Blend	3.2	5.1	5.8	3.9	7.1
Общо CAO	3.3	4.5	6.3	3.8	6.9

*CAO – Средноаритметично абсолютно отклонение

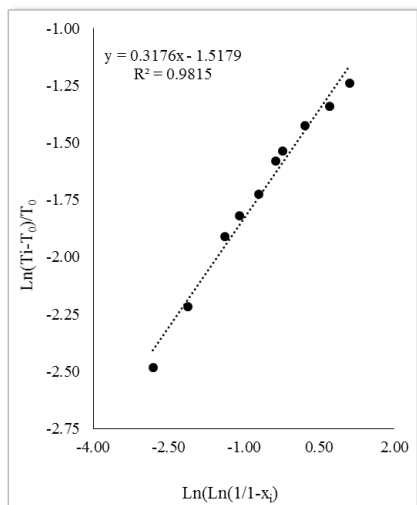
Таблица 4. Средноаритметични отклонения за дизеловите фракции между анализите по ИТК и различните методи за превръщане на дестилационни данни.

Нефт	САО* дизелови фракции				
	СД и ИТК	ИТК и ИТК (D D86)	ИТК и ИТК (D СД)	ИТК и ИТК (D СД-D86)	ИТК и ИТК (Edm D86)
REBCO	1.4	5.4	5.5	6.5	8.7
SLCO	5.0	4.5	6.3	6.6	8.8
СРС	7.1	6.8	11.7	5.4	7.6
Basra	2.4	6.7	11.0	6.7	10.8
Varandey	4.7	4.9	7.3	9.9	11.3
Kirkuk	2.0	6.1	6.8	11.7	13.7
Oil Blend	5.3	5.5	7.6	8.8	10.6
Прякодест. ДФ от АД-4	5.3	6.6	8.9	15.2	15.9
ХТДФ от с. 100 на ККр	5.0	15.2	10.2	12.2	17.6
ХТДФ от ХО-5	3.2	6.2	6.7	11.0	13.9
ЛКГ от с. 200 на ККр	3.1	9.2	9.6	7.7	13.3
ТКГ от с. 200 на ККр	5.7	20.0	11.3	18.6	30.4
Прякодест. ДФ от ВД-2	5.5	14.4	13.6	21.5	24.0
Общо САО*	4.3	8.6	9.0	10.9	14.4

Друг важен факт, който е наблюдаван при двата дестилационни анализа, е че средноаритметичното абсолютно отклонение е 5.6°C (Таблица 5), което е по-високо от средното абсолютно отклонение между СД и ИТК за дизелови фракции (4.3°C). Според ASTM D2892, възпроизводимостта на ИТК е 1.2%, но в стандарта не се споменава за какъв дестилационен обхват е валидна тази възпроизводимост. За дизеловите фракции, например, 1.2% възпроизводимост се равнява на 1–3°C, докато за суровия нефт 1.2% са еквивалентни на 7–10°C. Нашето проучване показва, че два анализа по ИТК, проведени от един и същ оператор на една и съща проба, имат средноаритметично абсолютно отклонение от 5.6°C.



А



Б

Фигура 1. Приложение на линейната форма на модела на *Riazi* за разпределение на температурите на кипене за анализи по ИТК на ЛКГ: А) Първи анализ по ИТК; Б) Втори анализ по ИТК.

Таблица 5. Данни за два последователни анализи по ИТК на ЛКГ.

Количество дестилат, wt. %	ИТК ₁	ИТК ₂	ΔT , °C
	Температура на кипене, °C		°C
НК	159	70	
5	191	192	0.9
10	200	205	4.8
20	212	220	7.5
30	222	230	8.0
40	230	238	7.6
50	238	248	9.7
60	246	255	8.6
70	255	260	4.9
80	265	268	2.7
90	279	278	1.4
95	291	286	5.0
КК	312	299	13.3
CAO			5.6

Освен с ЛКГ, подобно изследване е проведено и с ТКГ. В Таблица 6 са представени данни за два последователни анализа по ИТК на една и съща проба ТКГ. Средноаритметичното абсолютно отклонение между тези два анализа по ИТК на ТКГ е 2.8°C. Квадратът на коефициента на корелация между модела на *Riazi* и дестилационните данни от двата анализа е $R^2 \geq 0.987$ (Фигура 2).

От данните в Таблице 5 и 6 и Фигури 1 и 2, може да се заключи, че моделът на *Riazi* за разпределение на температурите на кипене, може да се използва като средство за оценка на прецизността на проведените дестилационни анализи. Ако квадратът на корелационния коефициент между експерименталните данни и тези от модела на *Riazi* е по-нисък от 0.98, тогава би било препоръчително дестилационният анализ да се повтори.

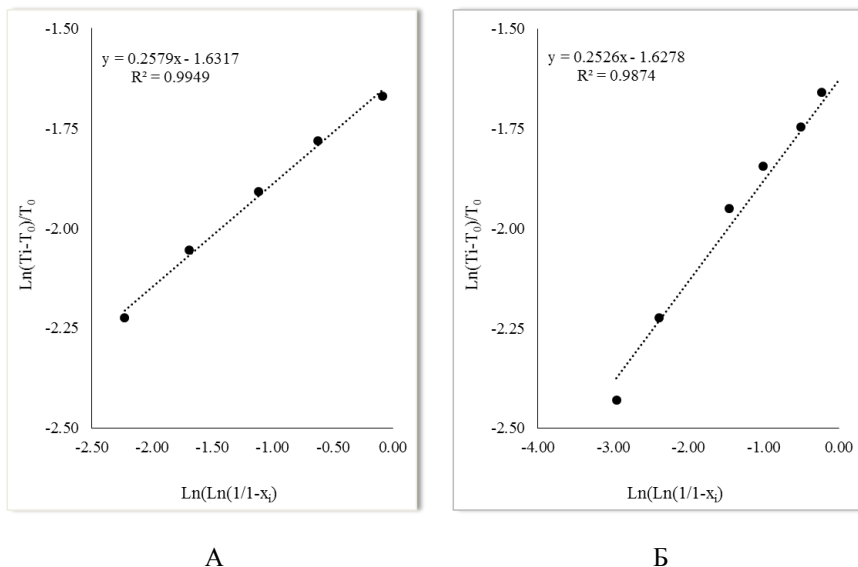
Таблица 6. Данни за два последователни анализа по ИТК на ТКГ.

Количество дестилат, wt.%	ИТК ₁	ИТК ₂	ΔT, °C
	Температура на кипене, °C		°C
НК	226	226	
5	271	270	1.4
10	281	282	1.4
20	292	296	3.7
30	301	305	4.2
40	308	310	1.9
50	315	317	2.2
60	321	324	2.5
70	328	327	1.4
80	336	328	8.4
90	347	345	2.1
95	356	360	4.4
КК	371	370	0.6
	САО		2.8

Следва да се отбележи, че ЛКГ и ТКГ като продукти от каталитичен крекинг на вакуумен газьол, се характеризират с високо съдържание на аренови въглеводороди (над 80 wt.%), при което средноаритметичното абсолютно отклонение между СД и ИТК за ЛКГ е 3.1°C, докато за ТКГ е 5.7°C (Таблица 4). Данните в Таблице 5 и 6 показват, че отклоненията между два анализа по ИТК на ЛКГ и ТКГ са съответно 5.6 и 2.8°C. Това сравнение несъмнено показва, че данните от СД на ЛКГ и ТКГ могат да се считат за еквивалентни на ИТК.

От изследваните 26 нефтени фракции, само дизеловата фракция от СРС (Таблица 4) показва по-високо средноаритметично абсолютно отклонение от 5.6°C (7.1°C). Следователно по-малко от 4% от изследваните нефтени фракции са със САО по-високи от тези, наблюдавани между два последователни анализа по ИТК на една и съща нефтена проба (ЛКГ). Останалите 96% нефтени

фракции имат САО между СД и ИТК по-малки от 5.6°C. Въз основа на това сравнение, може да се заключи, че СД е еквивалентна на ИТК за бензинови, керосинови и дизелови фракции.



Фигура 2. Приложение на линейната форма на модела на *Riazi* за разпределение на температурите на кипене за анализи по ИТК на ТКГ: А) Първи анализ по ИТК; Б) Втори анализ по ИТК.

Корелациите на *Daubert*, които се използват като *API* процедури за превръщане на данни от ASTM D86 и ASTM D2887 в ИТК са по-неточни, отколкото директното приложение на симулантна дестилация. Методът на *Edmister* за превръщане на ASTM D86 в ИТК се оказва с още по-малка точност.

Следва да се отбележи, че всеки анализ по ИТК на нефтена фракция отнема три работни дни. За дестилация по ИТК на 26 нефтени фракции с по две повторения (за ЛКГ и ТКГ) са необходими 84 работни дни. За разлика от него, за провеждане на дестилация по ASTM D2887 или ASTM D86 са необходими по 30 минути за всяка нефтена фракция.

2. Превръщане на дестилационни данни на тежки нефтени остатъци от ASTM D1160 в ASTM D5236

Доказано е, че методът ASTM D5236 дава най-близки резултати до данните от дестилация по ИТК за тежки нефтени фракции. За съжаление, обаче, дестилационният анализ по ASTM D5236 е по-продължителен (1 работен ден) в сравнение с този по ASTM D1160, чрез който за същото време могат да се осъществят три анализа. Ето защо 60 тежки нефтени фракции са охарактеризирани с техните дестилационни характеристики, чрез методите

ASTM D5236 и ASTM D1160, в опит да се намери точен метод за превръщане на ASTM D1160 в ASTM D5236. Разгледани са пет подхода за превръщане на данните от дестилацията на тежките фракции от ASTM D1160 в ASTM D5236, като прякото им сравняване, метода на *Edmister-Okamoto* с оригинални коефициенти, както и този с модифицирани коефициенти, метода на *Daubert* и методът разработен в настоящата работа (ЛНБ метод). Методът на *Edmister-Okamoto* с модифицирани коефициенти, както и ЛНБ метода са разгледани по-долу.

2.1 Метод на *Edmister-Okamoto* с модифицирани коефициенти

$$D5236(100\%) = ASTM\ D1160(80\%) + F_{10} \quad (1)$$

$$D5236(90\%) = ASTM\ D1160(70\%) + F_9 \quad (2)$$

$$D5236(80\%) = ASTM\ D1160(60\%) + F_8 \quad (3)$$

$$D5236(70\%) = ASTM\ D1160(50\%) + F_7 \quad (4)$$

$$D5236(60\%) = ASTM\ D1160(40\%) + F_6 \quad (5)$$

$$D5236(40\%) = ASTM\ D1160(60\%) - F_4 \quad (6)$$

$$D5236(30\%) = ASTM\ D1160(50\%) - F_3 \quad (7)$$

$$D5236(20\%) = ASTM\ D1160(40\%) - F_2 \quad (8)$$

$$D5236(10\%) = ASTM\ D1160(30\%) - F_1 \quad (9)$$

$$D5236(0\%) = ASTM\ D1160(10\%) - F_0 \quad (10)$$

$$D5236(50\%) = ASTM\ D1160(50\%) \quad (11)$$

където функциите F са дадени по отношение на температурната разлика в ASTM D1160:

$$F_{<50\%;>50\%} = A + B(\Delta T_i) - C(\Delta T_i)^2 + D(\Delta T_i)^3 \quad (12)$$

$$F_{0\%} = A(\Delta T_0) - B(\Delta T_0)^2 + C(\Delta T_0)^3 \quad (13)$$

където ΔT_i се изчислява за всеки процент, както следва:

$$\Delta T_{0\%} = ASTM\ D1160(10\%) - ASTM\ D1160(0\%) \quad (14)$$

$$\Delta T_{10\%} = ASTM\ D1160(30\%) - ASTM\ D1160(10\%) \quad (15)$$

$$\Delta T_{20\%} = ASTM\ D1160(40\%) - ASTM\ D1160(20\%) \quad (16)$$

$$\Delta T_{30\%} = ASTM\ D1160(50\%) - ASTM\ D1160(30\%) \quad (17)$$

$$\Delta T_{40\%} = ASTM\ D1160(60\%) - ASTM\ D1160(40\%) \quad (18)$$

$$\Delta T_{60\%} = ASTM\ D1160(60\%) - ASTM\ D1160(40\%) \quad (19)$$

$$\Delta T_{70\%} = ASTM\ D1160(70\%) - ASTM\ D1160(50\%) \quad (20)$$

$$\Delta T_{80\%} = ASTM\ D1160(80\%) - ASTM\ D1160(60\%) \quad (21)$$

$$\Delta T_{90\%} = ASTM D1160(90\%) - ASTM D1160(70\%) \quad (22)$$

$$\Delta T_{100\%} = ASTM D1160(100\%) - ASTM D1160(80\%) \quad (23)$$

След регресията са получени нови стойности за коефициентите *A*, *B*, *C* и *D* от уравнения (12) и (13) (Таблица 7).

Таблица 7. Нови коефициенти на уравнения (12) и (13) за метода *Edmister-Okamoto*.

Коефициенти за уравнения (12) и (13)	>50%	<50%	0%
A	0.290277	0.562367	2.898921
B	1.108612	1.476152	0.049172
C	0.000000	0.013280	0.000267
D	0.000006	0.000093	

3. ЛНБ метод

Въз основа на дестилационните характеристики на разгледаните 60 тежки нефтени фракции са изведени следните зависимости:

$$D5236(5\%) = 123.819 + 0.6472 * (D1160(5\%)) \quad (24)$$

$$D5236(10\%) = 76.292 + 0.7834 * (D1160(10\%)) \quad (25)$$

$$D5236(20\%) = 14.751 + 0.9507 * (D1160(20\%)) \quad (26)$$

$$D5236(30\%) = -0.2459 + 0.9966 * (D1160(30\%)) \quad (27)$$

$$D5236(40\%) = 35.959 + 0.9272 * (D1160(40\%)) \quad (28)$$

$$D5236(50\%) = -0.2302 + 1.0059 * (D1160(50\%)) \quad (29)$$

$$D5236(60\%) = -5.17605 + 1.01565 * (D1160(60\%)) \quad (30)$$

$$D5236(70\%) = -11.0791 + 1.03811 * (D1160(70\%)) \quad (31)$$

$$D5236(80\%) = -13.9023 + 1.05086 * (D1160(80\%)) \quad (32)$$

Изследваните методи за превръщане на дестилационните данни на тежките фракции от ASTM D1160 в ASTM D5236, са класифицирани според техните статистически показатели, а резултатите са представени в Таблица 8. Стойностите на стандартното отклонение (CO), които се изчисляват с уравнение (33) и CAO – уравнение (35), се считат за основни критерии за определяне на класирането.

$$CO = \sqrt{\frac{RSS}{n - 2}} \quad (33)$$

където *n* е броят на наблюденията и *RSS* е остатъчната сума от квадратите, дефинирана чрез уравнение (34):

$$RSS = \sum_{i=1}^{540} (D5236_{\text{измерено}_i} - D5236_{\text{изчислено}_i})^2 \quad (34)$$

където $D5236_{\text{измерено}_i}$ – температурата на кипене определена съгласно ASTM D5236; $D5236_{\text{изчислено}_i}$ – температурата на кипене, изчислена по един от изследваните четири метода.

$$CAO = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |D5236_{\text{измерено}_i} - D5236_{\text{изчислено}_i}| \quad (35)$$

където n = брой наблюдения

Директното сравнение на температурите на кипене за едно и също количество дестилат, между ASTM D1160 и ASTM D5236, е също дадено в Таблица 8. Стойностите на стандартните отклонения за всички методи варират от 8.5 до 11.7.

Както може да се види от Таблица 8, методът ЛНБ преобразува данните от дестилацията на тежки фракции от ASTM D1160 в ASTM D5236 с най-малка грешка, илюстрирана с най-ниското средно абсолютно отклонение (CAO) и най-ниското стандартно отклонение (CO). Методите на *Edmister-Okamoto* с модифицирани коефициенти и на *Daubert*, превръщат данните за дестилацията на тежките фракции, от ASTM D1160 в ASTM D5236, с малко по-високи CAO и CO в сравнение с ЛНБ метода. Останалите методи, като *Edmister-Okamoto* с оригинални коефициенти и прякото сравнение между ASTM D1160 и ASTM D5236, се оказаха най-малко точните методи и по този начин най-неподходящи за превръщане на дестилационни данни.

Таблица 8. Сравнение на точността на изследваните методи за превръщане на данните от дестилацията от ASTM D1160 в ASTM D5236.

Модел	R ²	CAO	Класиране по CAO	CO	2CO	Класиране по CO	Наблюдения
D1160→D5236	0.9869	8.14	5	11.7	23.4	5	540
<i>Edmister-Okamoto</i> с оригинални коефициенти	0.9889	7.51	4	11.0	22.0	4	540
<i>Edmister-Okamoto</i> с модифицирани коефициенти	0.9896	5.97	2	8.8	17.6	3	540
Метод на <i>Daubert</i>	0.9892	6.18	3	8.6	17.2	2	540
ЛНБ	0.9893	5.86	1	8.5	17.0	1	540
Повторяемост на D5236				5.14			
Възпроизводимост на D5236				11.69			

Ако се приеме, че грешката при прогнозиране на дестилационните данни от ASTM D1160 в ASTM D5236, е еквивалентна на 2 пъти стандартното отклонение, може да се види, че всички методи за превръщане на дестилационни данни на тежки фракции са по-малко точни от измерването по

ASTM D5236 (стойността на 2CO е по-голяма от възпроизводимостта на метода ASTM D5236). Независимо от това, използването на трите метода: ЛНБ, *Daubert* и *Edmister-Okamoto* с модифицирани коефициенти, подобряват превръщането на дестилационни данни на тежки фракции от ASTM D1160 в ASTM D5236 и са по-добри от директното сравнение на дестилационните данни, получени от ASTM D1160 с тези от ASTM D5236. Поради това, те могат да бъдат използвани в рафинерията за бързо получаване на данни от дестилация на тежки фракции, които са най-близки до метода на ИТК.

4. Изследване на възможността за симулиране на дестилацията по ИТК на нефта, чрез прилагане на симулантна дестилация по ASTM D7169 и комбинация от физичните методи за дестилация ASTM D86 и ASTM D1160

За получаване на дестилационните характеристики на даден нефт, освен дестилацията по ИТК, могат да се приложат и методите на високотемпературна симулантна дестилация (ASTM D7169), както и комбинация от ASTM D86 и ASTM D1160. Ето защо са анализирани дестилационните характеристики на 13 вида суров нефт по горепосочените методи. Дестилационните характеристики по ИТК на изследваните видове нефт, освен чрез горепосочените методи, са получени и чрез изчислителен метод на база данни от ASTM D86 и ASTM D1160 (ЛНБ метод).

Ако се направи сравнение между добивите на широки фракции получени от ИТК и добивите получени по другите три метода за дестилация, би се получило следното общо средно абсолютно отклонение:

$$CAO (ASTM D2892 + ASTM D5236) - (ASTM D7169) = 2.54 \text{ wt. \%}$$

$$CAO (ASTM D2892 + ASTM D5236) - (\text{изчислени от ASTM D86 и ASTM D1160}) = 1.54 \text{ wt. \%}$$

$$CAO (ASTM D2892 + ASTM D5236) - (ASTM D86 \text{ и } ASTM D1160) = 2.60 \text{ wt. \%}$$

Въз основа на това сравнение може да се заключи, че изчислителния метод най-добре се доближава до ИТК на нефта. След регресия на данните от дестилацията на различните видове нефт, са изведени следните уравнения за предсказване на добивите на широки фракции по ИТК от симулантна дестилация по ASTM D7169; комбинацията от ASTM D86 и D1160 и изчислителния метод:

4.1 Предсказване на добивите на широки фракции от ИТК, от данни за добивите на широки фракции получени от високотемпературна симулантна дестилация (ВТСД) ASTM D7169:

$$X_{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}}^{\text{ИТК}} = 0.008746 * X_{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}}^{\text{ВТСД}}{}^3 - 0.24719 * X_{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}}^{\text{ВТСД}}{}^2 + 3.21291 * X_{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}}^{\text{ВТСД}} - 2.80591 \quad (36)$$

$$R^2 = 0.9718$$

$$X_{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}}^{\text{ИТК}} = 0.005618 * X_{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}}^{\text{ВТСД}}{}^3 - 0.13086 * X_{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}}^{\text{ВТСД}}{}^2 + 2.009387 * X_{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}}^{\text{ВТСД}} - 1.14657 \quad (37)$$

$$R^2 = 0.9817$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-110}^\circ\text{C}} = X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}} - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-110-180}^\circ\text{C}} \quad (38)$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180-240}^\circ\text{C}} = -0.0402 * X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180-240}^\circ\text{C}}^2 + 1.456 * X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180-240}^\circ\text{C}} - 1.3176 \quad (39)$$

$$R^2 = 0.9229$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360}^\circ\text{C}} = 0.000725 * X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360}^\circ\text{C}}^3 - 0.1186 * X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360}^\circ\text{C}}^2 + 7.426 * X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360}^\circ\text{C}} - 117.3R^2 = 0.9712 \quad (40)$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-240-360}^\circ\text{C}} = 100 - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360}^\circ\text{C}} - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}} - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180-240}^\circ\text{C}} \quad (41)$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-540}^\circ\text{C}} = -0.00123 * X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-540}^\circ\text{C}}^3 + 0.0832 * X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-540}^\circ\text{C}}^2 - 0.3963 * X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-540}^\circ\text{C}} + 4.8694 \quad (42)$$

$$R^2 = 0.9779$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360-540}^\circ\text{C}} = X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360}^\circ\text{C}} - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-540}^\circ\text{C}} \quad (43)$$

4.2 Предсказване на добивите на широки фракции от ИТК, от данни за добивите на широки фракции, изчислени от ASTM D86 и ASTM D1160 чрез ЛНБ метода:

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}} = 0.00537 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-180}^\circ\text{C}}^3 - 0.24787 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-180}^\circ\text{C}}^2 + 4.54268 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-180}^\circ\text{C}} - 14.744 \quad (44)$$

$$R^2 = 0.9735$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-110-180}^\circ\text{C}} = 0.005013 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-110-180}^\circ\text{C}}^3 - 0.142 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-110-180}^\circ\text{C}}^2 + 2.1785 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-110-180}^\circ\text{C}} - 2.7014 \quad (45)$$

$$R^2 = 0.9696$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-110}^\circ\text{C}} = X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}} - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-110-180}^\circ\text{C}} \quad (46)$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180-240}^\circ\text{C}} = -0.00554 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-180-240}^\circ\text{C}}^3 + 0.149 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-180-240}^\circ\text{C}}^2 - 0.599 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-180-240}^\circ\text{C}} + 5.8601 \quad (47)$$

$$R^2 = 0.9718$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360}^\circ\text{C}} = -0.0109 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-360}^\circ\text{C}}^2 + 2.1828 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-360}^\circ\text{C}} - 32.244 \quad (48)$$

$$R^2 = 0.9767$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-240-360}^\circ\text{C}} = 100 - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360}^\circ\text{C}} - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}} - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180-240}^\circ\text{C}} \quad (49)$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-540}^\circ\text{C}} = -0.002566 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-540}^\circ\text{C}}^3 - 0.20203 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-540}^\circ\text{C}}^2 - 6.005454 * X_{\text{ЛНБ}}^{\text{ЛНБ-540}^\circ\text{C}} - 39.2985 \quad (50)$$

$$R^2 = 0.9646$$

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360-540}^\circ\text{C}} = X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-360}^\circ\text{C}} - X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-540}^\circ\text{C}} \quad (51)$$

4.3 Предсказване на добивите на широки фракции от ИТК, от данни за добивите на широки фракции, получени чрез ASTM D86 и ASTM D1160:

$$X_{\text{ИТК}}^{\text{ИТК-180}^\circ\text{C}} = 0.0049 * X_{\text{ИТК}}^{\text{D86+D1160}^\circ\text{C}}^3 - 0.21193 * X_{\text{ИТК}}^{\text{D86+D1160}^\circ\text{C}}^2 + 3.549985 * X_{\text{ИТК}}^{\text{D86+D1160}^\circ\text{C}} - 8.28002 \quad (52)$$

$$R^2 = 0.8675$$

$$X_{110-180}^{\text{ИТК}} = 0.002669 * X_{110-180}^{D86+D1160^3} - 0.06641 * X_{110-180}^{D86+D1160^3} + 1.17635 * X_{110-180}^{D86+D1160} - 0.1175$$

$$R^2 = 0.9891 \quad (53)$$

$$X_{\text{НК}-110}^{\text{ИТК}} = X_{\text{НК}-180}^{\text{ИТК}} - X_{110-180}^{\text{ИТК}} \quad (54)$$

$$X_{180-240}^{\text{ИТК}} = -0.00729 * X_{180-240}^{D86+D1160^3} + 0.2336 * X_{180-240}^{D86+D1160^2} - 1.6785 * X_{180-240}^{D86+D1160} + 8.75699$$

$$R^2 = 0.9569 \quad (55)$$

$$X_{>360}^{\text{ИТК}} = 0.000868 * X_{>360}^{D86+D1160^3} - 0.14152 * X_{>360}^{D86+D1160^2} + 8.3877 * X_{>360}^{D86+D1160} - 121.73$$

$$R^2 = 0.9311 \quad (56)$$

$$X_{240-360}^{\text{ИТК}} = 100 - X_{>360}^{\text{ИТК}} - X_{\text{НК}-180}^{\text{ИТК}} - X_{180-240}^{\text{ИТК}} \quad (57)$$

$$X_{>540}^{\text{ИТК}} = 0.001454 * X_{>540}^{D86+D1160^3} - 0.09016 * X_{>540}^{D86+D1160^2} + 2.714819 * X_{>540}^{D86+D1160} - 6.65255$$

$$R^2 = 0.9636 \quad (58)$$

$$X_{360-540}^{\text{ИТК}} = X_{>360}^{\text{ИТК}} - X_{>540}^{\text{ИТК}} \quad (59)$$

В Таблица 9 са обобщени CAO между предсказаните добиви на широките фракции по ИТК и измерените такива. Тези данни показват, че между трите разгледани методи за дестилация, ВТСД (ASTM D7169, уравнения (36) – (43)) най-добре предсказват добива на широки фракции по ИТК с общо CAO от 0.93 wt.%. ЛНБ методът, изчислен от ASTM D86 и ASTM D1160 (уравнения (44) – (51)) е на второ място по точност на прогнозиране на добивите на широки фракции по ИТК с общо CAO от 1.10 wt.%. Най-неточният метод за предсказване на добивите на широки фракции по ИТК се оказва комбинацията от ASTM D86 и D1160 и уравнения (52) – (59) с общо CAO от 1.50 wt.%.

Таблица 9. CAO на регресионните линии на зависимостите (уравнения (36) – (59)) между ИТК = f(ВТСД, ЛНБ метод и (D86 и D1160)) и ИТК.

Температурен интервал	ИТК = f(ASTM D-7169 – ВТСД) и ИТК	ИТК = f(Изчислени от D86 и D1160 – ЛНБ метод) и ИТК	ИТК = f(D86 и D1160) и ИТК
НК-110 °C	0.92	0.71	1.94
110-180 °C	0.45	0.58	0.33
180-240°C	0.34	0.21	0.27
240-360°C	1.95	1.83	3.16
360-540°C	1.03	1.92	2.14
над 540 °C	0.92	1.34	1.13
CAO	0.93	1.10	1.50

От данните в Таблица 9 се вижда, че трите метода за дестилация предсказват добивите на дизелова фракция и фракция на ВГО с най-ниска точност в сравнение с добивите на останалите фракции. Това би могло да се обясни с лошото разделяне на тези две фракции. В действителност, от Таблица

10, в която са представени част от добивите на фракциите получени чрез дестилацията по ИТК и ASTM D5236, се вижда, че количеството на фракция 360 – 380°C е подценено. За всички 13 вида нефт, добива на фракция 360 – 380°C варира между 0 и 1.0 wt.%, докато предходната фракция (340 – 360°C) варира между 2.4 и 4.7 wt.%. Прилагането на модела на *Riazi* за разпределение температурите на кипене към дестилационните данни от ASTM D2892 (ИТК) и ASTM D5236, показва подобни добиви за фракции 340 – 360°C и 360 – 380°C, за всички изследвани видове нефт и това е логично, тъй като тези фракции имат еднакъв интервал на кипене от 20°C и са далеч от 10% и 90% от кривата на дестилация, които са границите за промяна на наклона на дестилационната крива (зависимост между температурата на кипене и добива на дестилат). Причината за разликата в добива на фракция 360 – 380°C е възможно да е преходът от ASTM D2892 (атмосферна дестилация) към ASTM D5236 (вакуумна дестилация), тъй като двете дестилации се различават в ефективността на фракциониране. Фракция 360°C от ASTM D2892 се равнява на фракция 375 – 380°C от ASTM D5236 дестилация.

За да се потвърди, че има разминаване във фракциите получени от ASTM D2892 и ASTM D5236, проба от руския нефт *REBCO* се дестилира два пъти с край на кипене на атмосферната част – съответно 300°C и 360°C. Резултатите от тези две дестилации са представени в Таблица 11. Тези данни показват, че след атмосферна дестилация на нефт *REBCO* (ASTM D2892) следващата фракция 360 – 380°C или 300 – 320°C (получени от ASTM D5236) е с по-нисък добив.

Таблица 10. Дестилационни данни получени от анализ по ИТК и вакуум дестилация (комбинация от ASTM D2892 и ASTM D5236).

Нефр	CPC Blend (14.11.2011)	El Bouri (05.2015)	Rhas Gharib	Kirkuk (04.2015)	Kumkol (04.2013)	Oryx (04.2015)	Oryx (04.15) + Cheleken 1:2	REBCO (03.2015)	REBCO (04.2015)	Caspian + REBCO (03.15)	Kazakh + REBCO (03.15)	Caspian (03.2015)	Kazakh (03.2015)
T, °C	Количество дестилат, wt.%												
320	65.2	36.1	28.4	49.7	50.4	33.1	45.6	40.9	41.3	33.3	39.0	26.0	37.1
340	68.5	39.1	30.7	52.3	53.9	35.6	48.9	44.1	44.8	36.4	42.9	28.8	41.6
360	71.7	42.3	33.1	55.3	57.8	38.1	52.1	47.3	48.1	39.6	46.8	32.0	46.3
380	71.7	42.8	33.7	55.4	58.8	38.2	52.4	47.7	48.7	40.0	47.1	32.5	46.4
390	74.0	44.4	35.2	56.1	60.7	40.6	54.2	49.4	50.6	41.7	48.7	34.3	48.0
430	82.1	53.6	41.6	62.4	71.5	47.4	62.3	59.1	59.9	49.7	55.9	40.5	52.7

Таблица 11. Две дестилации на нефт *REBCO* по стандарти ASTM D2892 и ASTM D5236, при различен край на кипене между ASTM D2892 и ASTM D5236 – 300°C и 360°C.

Дестилация	Край на кипене между ASTM D2892 и ASTM D5236 при 300°C			Край на кипене между ASTM D2892 и ASTM D5236 при 360°C		
	ASTM D2892	%	∑ %	ASTM D2892	%	∑ %
Газ C ₃ – C ₄		1.00	1.00		1.00	1.00
НК – 70 °C		3.36	4.36		2.85	3.85
70 – 110 °C		4.41	8.77		4.34	8.19
110 – 130 °C		2.56	11.33		2.53	10.72
130 – 150 °C		2.49	13.82		2.53	13.25
150 – 170 °C		2.57	16.39		2.74	15.99
170 – 180 °C		1.42	17.82		1.49	17.48
180 – 200 °C		5.47	23.28		2.74	20.22
200 – 220 °C		1.92	25.20		3.26	23.48
220 – 240 °C		2.30	27.51		3.28	26.76
240 – 260 °C		5.67	33.18		3.67	30.43
260 – 280 °C		2.13	35.31		3.54	33.97
280 – 300 °C		2.49	37.80		3.59	37.56
300 – 320 °C	ASTM D5236	0.94	38.74		3.61	41.17
320 – 340 °C		2.76	41.50		3.40	44.57
340 – 360 °C		3.67	45.18		3.39	47.96
> 360 °C		45.18		ASTM D5236	52.04	
360 – 380 °C		4.82	50.00		0.40	48.36
380 – 390 °C		2.67	52.67		2.27	50.63
390 – 430 °C		6.46	59.12		8.05	58.68
430 – 470 °C		8.39	67.51		6.33	65.01
470 – 490 °C		3.81	71.32		3.50	68.51
490 – 540 °C		5.50	76.82		7.39	75.90
540 – 550 °C			76.82		1.62	77.52
> 550 °C		23.18	100.00		22.48	100.00
Добив на широки фракции, wt. %		Симулирани чрез модела на <i>Riazi</i>	Измерени		Симулирани чрез модела на <i>Riazi</i>	Измерени
НК – 110 °C		7.51	7.77		6.92	7.19
110 – 180 °C		9.36	9.04		9.04	9.29
180 – 240 °C		9.74	9.69		9.63	9.28
240 – 360 °C		21.00	17.67		21.25	21.20
НК – 360 °C		47.61	44.18		46.85	46.96
360 – 540 °C		26.80	31.64		27.60	27.94
> 540 °C		24.59	23.18		24.55	24.10

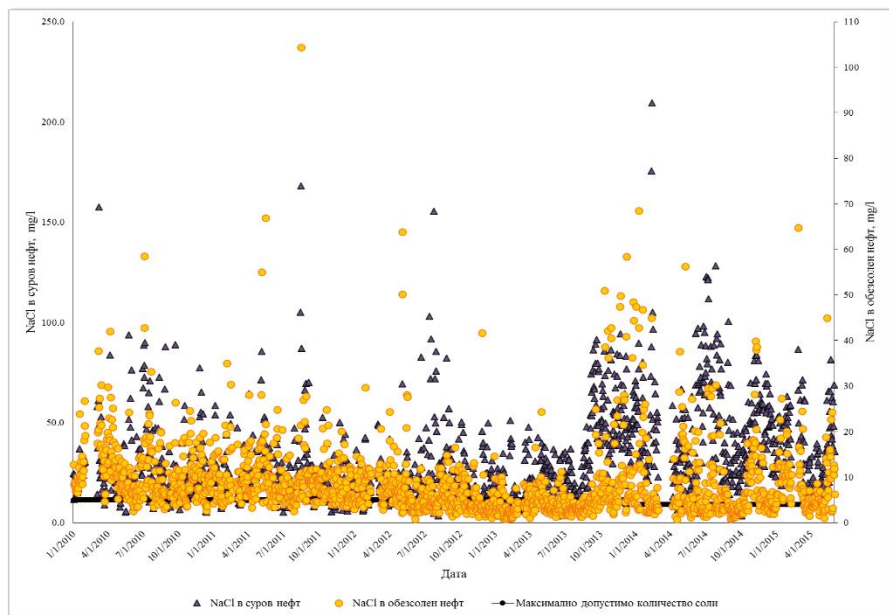
Фракциите 280 – 300°C и 300 – 320°C, получени при дестилацията на *REBCO* с край на кипене между ASTM D2892 и ASTM D5236 от 360°C имат еднакви добиви (3.6 wt.%), докато при дестилацията на *REBCO* с край на кипене между ASTM D2892 и ASTM D5236 от 300°C добивът на фракция 280 – 300°C е 2.5 wt.%, а на фракция 300 – 320°C е 0.9 wt.%. Следователно, тези фракции имат различни добиви, когато крайната температура на кипене е 300°C. Добивът на фракция 360 – 380°C при дестилацията на *REBCO* с точка на прекъсване между ASTM D2892 и ASTM D5236 при 300°C е 4.8 wt.%, докато добивът на фракция 360 – 380°C при дестилацията на *REBCO* с точка на прекъсване между ASTM D2892 и ASTM D5236 – 360°C е 0.4 wt.%. Тези данни ясно показват, че стойността на крайната температура на кипене на атмосферната част от дестилацията (ASTM D2892), оказва влияние върху добивите на широките фракции – дизел и вакуумен газьол. Например, добивът на дизеловата фракция, когато атмосферната дестилация приключва при 300°C е 17.7 wt.%, докато на вакуумния газьол е 31.6 wt. %, а когато дестилацията приключва при 360°C добивът на дизеловата фракция е 21.2 wt.%, а този на ВГО е 27.9 wt.%. Забелязва се и разлика в добивите на вакуумен остатък в двете дестилации на *REBCO* с различен край на кипене на атмосферната част от дестилацията (ASTM D2892). Тази разлика, обаче, е около 1%, което е в рамките на възпроизводимостта на измерването на добива на дестилати по стандартния метод ASTM D5236. Разликите в добивите на дизел и вакуумен газьол, обаче, при различен край на кипене между ASTM D2892 и ASTM D5236, са значителни и са извън възпроизводимостта на двата стандарта. Ако към двете дестилации на *REBCO* се приложи моделът на *Riazi*, може да се види, че няма значителна разлика в симулираните добиви на широките фракции. Ето защо, може да се заключи, че моделът на *Riazi* за разпределение на температурите на кипене, може да изглажда разликата в ефективността на разделяне между ASTM D2892 и ASTM D5236 като премахва наблюдаваната разликата в добива на фракцията, получена, след прекъсването между ASTM D2892 и ASTM D5236.

5. Изследване на връзките между свойствата на нефта и тяхното влияние върху стабилността и съвместимостта на нефта

Единствената действаща рафинерия в България, Лукойл Нефтохим Бургас, за период от 5 години (между 2010 и 2015г.) е преработила 19 различни вида нефт. При тяхното преработване възникват някои проблеми в инсталациите за обезводняване и обезсоляване. Фигура 3 илюстрира широкия диапазон на изменение на съдържанието на соли в суровия и в обезсоления нефт. Вследствие от лошата работа на инсталацията за обезсоляване за този период, инсталацията за хидроочистка на средни дестилати при високо налягане в ЛНБ неочаквано спира, поради интензивното натрупване на твърди частици в един от топлообменниците ѝ. В последователност от 3 години, топлообменникът, утилизиращ топлината на парите от главната ректификационна колона на една от инсталациите за дестилация на нефт в ЛНБ, се поврежда вследствие корозията, дължаща се на високото съдържание на соли в обезсоления нефт.

Лошата работа на инсталацията за обезсоляване е забелязана, когато количеството на алтернативни видове нефт, преработвани в рафинерията, е повишено (след втората половина на 2013г.).

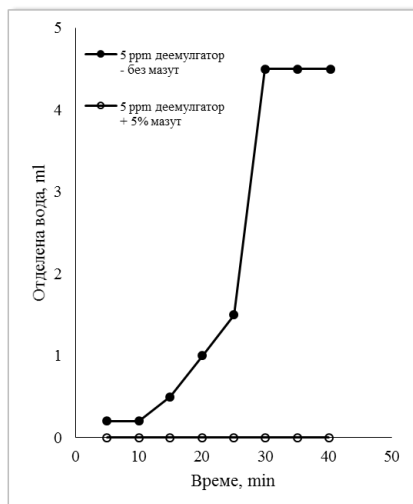
В резултат на това, че линията, която се използва за транспортиране на нефта от пристанището до рафинерията, служи и за транспортиране на произведеното котелно гориво от рафинерията до пристанището, известно количество от смесените нефт и котелно гориво се преработват в инсталациите за дестилация на нефт в рафинерията. Лабораторно проучване, изследващо влиянието на добавянето на котелно гориво с високо съдържание на асфалтени към Уралски нефт (типичен нефт преработван в ЛНБ), в количество от 5% спрямо нефта, показва, че обезводняването на нефта въобще не може да се осъществи. Фигура 4 показва влиянието на наличието на 5% котелно гориво в Уралски нефт (95%) върху ефективността на обезсоляването. Тези данни ясно показват ролята на качеството на въглеродородния материал, който се подлага на обезводняване и обезсоляване.



Фигура 3. Вариация на съдържанието на соли в суровия и в обезсоления нефт в една от инсталациите за дестилация на ЛНБ за период от 5 години.

Известно е, че причината за лошата работа на инсталацията за обезсоляване и повишаването на отлаганията по оборудването е несъвместимостта на нефта. За да се изясни връзката между различните нефтени свойства и тяхното влияние върху съвместимостта на нефта са охарактеризирани 22 вида нефт, които включват леки нискосернисти, леки сернисти, междинни с ниско съдържание на сяра, междинни сернисти видове,

междинни с високо съдържание на сяра, тежки видове нефт с високо съдържание на сяра и изключително тежки видове нефт с изключително високо съдържание на сяра.



Фигура 4. Влияние на наличието на котелно гориво, в количество от 5% в Уралски нефт, върху ефективността на обезсоляването.

5.1 Връзка между свойствата на различни видове нефт

В Таблици 12 и 13 са обобщени физикохимичните характеристики на изследваните видове нефт. В Таблица 14 са систематизирани данните за въглеродородния състав на широките фракции: лек бензин (НК – 110°C), тежък бензин (110 – 180°C), керосин (180 – 240°C), дизел (240 – 360°C), вакуумен газьол (360 – 540°C), и вакуумен остатък (540°C+). В Таблица 15 са представени данните от проведените симулантни дестилации на различните видове нефт.

Видовете нефт обикновено се класифицират въз основа на тяхната относителна плътност и съдържание на сяра. В зависимост от стойността на относителната плътност, те се класифицират като: кондензати (относителна плътност < 0.8017); леки видове нефт (относителна плътност = 0.8017 – 0.8550); междинни видове нефт (относителна плътност = 0.8600 – 0.9220); тежки видове нефт (относителна плътност = 0.9220 – 1.0000); изключително тежки видове нефт (относителна плътност > 1.0000). Въз основа на съдържанието на сяра, различните видове суров нефт се класифицират като такива с ниско съдържание на сяра (сяра < 0.5%); сернисти (1.5% > сяра > 0.5%); високосернисти (3.1% > сяра > 1.5%); и такива с изключително високо съдържание на сяра (сяра > 3.1%). От данните в Таблици 12 и 13 се вижда, че в настоящото проучване са включени видове нефт, принадлежащи към всяка от гореспоменатите групи.

Таблица 12. Физикохимични характеристики на разгледаните видове нефт и котелно гориво.

№	Нефт	d_4^{20}	Сяра, wt. %	ТЕ, %	ХТ, ml	IN	SBN	Р-стойност
1	Нефт – 1	0.8052	0.63	>100	0	15.3	15.3	1.00
2	Нефт – 2	0.8485	0.80	>100	0	15.7	15.7	1.00
3	Нефт – 3	0.8633	2.63	>100	0	-73.4	-73.4	1.00
4	REBCO	0.8675	1.29	25	7	36.9	88.5	2.4
5	Basrah	0.8716	2.84	25	6	34.4	75.6	2.2
6	Нефт – 6	0.8488	0.21	>100	0	-25.7	-26	1.0
7	Boscan	0.9926	5.40	15	11	27	86.4	3.2
8	Okwibome	0.8641	0.20	0	> 25	0.0	41.0	
9	Огyx	0.9122	4.21	33	4.5	41.1	78.0	1.9
10	Val'd Agri	0.8255	1.94	15	4	18.6	33.5	1.8
11	SLCO	0.8469	0.59	30	5	39.3	78.6	2.0
12	Нефт – 12	0.8466	0.61	>100	0	26.4	26.4	1.00
13	Azeri Light	0.8459	0.16	0	> 25	0.0	36.6	
14	Нефт – 14	0.8173	0.22	>100	0	20.7	20.7	1.00
15	Bonga	0.8716	0.25	0	10	0.0	40.5	
16	El Bouri	0.8950	1.81	30	5	38.6	77.3	2
17	Aseng	0.8707	0.26	15	8.5	24.5	66.3	2.7
18	Arabian Medium	0.8684	2.24	25	6	34.5	75.9	2.2
19	Ras Gharib	0.9222	3.44	25	8	38.3	99.6	2.6
20	Caspian Heavy	0.9269	1.86	10	12	20.7	70.2	3.4
21	Caspian Heavy + REBCO	0.9034	1.61	22	9	36.6	102.4	2.8
22	Kazakh Heavy	0.8741	0.40	25	8	39.3	102.3	2.6
23	Котелно гориво	1.015	2.90	60	3	68.0	109.0	1.6

Физикохимични характеристики на котелното гориво							
S – стойност	S _a	S ₀	Наситени, wt. %	Арени, wt. %	Смоли, wt. %	Асфалтени, wt. %	
1.487	0.497	0.748	23.6	51.3	11.0	14.2	

Симулантна дестилация								
НК	5 wt. %	10 wt. %	30 wt. %	50 wt. %	70 wt. %	90 wt. %	95 wt. %	КК
229°C	322°C	371°C	504°C	572°C	631°C	694°C	717°C	910°C

Таблица 13. Добиви по ИТК, плътност и съдържание на сярна на широките фракции получени от разгледаните видове нефт.

№	Нефт	Лек бензин (НК – 110°C)			Тяжък бензин (110 – 180°C)			Керосин (180 – 240°C)			Дизел (240 – 360°C)			Вакуумен газол (360 – 540°C)			Вакуумен остатък (540°C+)		
		Добив, %	d ₄ ²⁰	Сяр, %	Добив, %	d ₄ ²⁰	Сяр, %	Добив, %	d ₄ ²⁰	Сяр, %	Добив, %	d ₄ ²⁰	Сяр, %	Добив, %	d ₄ ²⁰	Сяр, %	Добив, %	d ₄ ²⁰	Сяр, %
1	Нефт – 1	16.53	0.6768	0.07	16.80	0.7587	0.25	13.08	0.8010	0.27	23.21	0.8384	0.63	19.96	0.8970	0.95	9.27	0.9805	2.10
2	Нефт – 2	9.32	0.6990	0.02	13.40	0.7650	0.04	12.76	0.8055	0.11	25.40	0.8527	0.64	23.64	0.8766	1.37	14.57	0.9964	2.10
3	Нефт – 3	10.12	0.6738	0.04	12.37	0.7538	0.09	8.56	0.7941	0.24	19.68	0.8548	1.78	24.80	0.9286	3.18	23.49	1.0447	6.30
4	REBCO	7.03	0.6874	0.11	8.79	0.7622	0.20	9.00	0.8057	0.29	24.49	0.8534	0.90	28.27	0.9304	1.53	24.42	1.0007	2.80
5	Basrah	8.22	0.6830	0.04	11.43	0.7277	0.09	7.71	0.7942	0.30	19.88	0.8518	1.83	24.69	0.9225	3.25	27.07	1.0377	6.06
6	Нефт – 6	8.41	0.6980	0.02	11.67	0.7629	0.02	10.64	0.8042	0.03	22.50	0.8443	0.11	28.43	0.8879	0.23	17.35	0.9620	0.63
7	Boscan	1.26	0.7247	0.13	2.26	0.7525	0.64	3.58	0.8244	2.29	11.86	0.8911	3.83	31.50	0.9525	4.73	49.50	1.0636	6.65
8	Okwibome	7.19	0.7120	0.07	10.58	0.7630	0.08	11.16	0.8180	0.10	34.90	0.8769	0.19	29.19	0.9310	0.29	6.86	0.9979	0.49
9	Огюх	5.55	0.6861	0.00	8.85	0.7519	0.06	7.51	0.7935	0.33	16.20	0.8524	1.94	24.47	0.9320	3.80	37.42	1.0840	7.92
10	Val'd Agri	12.52	0.6822	0.10	15.63	0.7562	0.13	11.51	0.7941	0.29	22.73	0.8579	1.91	21.64	0.9430	3.29	14.97	1.0011	6.41
11	SLCO	9.03	0.6907	0.01	10.62	0.7561	0.02	9.83	0.7849	0.06	22.63	0.8523	0.35	29.08	0.9197	0.80	17.81	0.9999	1.56
12	Нефт – 12	7.28	0.7099	0.02	10.77	0.7671	0.09	11.39	0.8048	0.15	25.43	0.8465	0.48	29.21	0.8860	0.74	14.92	0.9785	1.69
13	Azeri Light	6.21	0.7101	0.01	10.57	0.7666	0.02	10.57	0.8043	0.03	26.71	0.8430	0.09	30.27	0.9009	0.19	14.67	0.9727	0.45
14	Нефт – 14	10.99	0.6905	0.03	12.91	0.7566	0.05	10.15	0.7909	0.06	22.74	0.8252	0.18	28.60	0.8622	0.26	13.61	0.9534	0.67
15	Bonga	7.60	0.7113	0.01	10.40	0.7851	0.03	10.79	0.8337	0.07	33.42	0.8782	0.22	27.07	0.9418	0.37	9.74	0.9947	0.73
16	El Bouri	5.45	0.6971	0.01	9.27	0.7678	0.02	8.36	0.8108	0.15	19.14	0.8598	1.21	30.94	0.9134	1.95	25.84	1.0356	3.40
17	Aseng	5.88	0.7182	0.08	9.06	0.7824	0.10	9.47	0.8262	0.16	23.66	0.8579	0.27	38.15	0.8885	0.32	13.75	0.9890	0.59
18	Arabian Medium	7.80	0.6863	0.09	10.32	0.7566	0.13	10.35	0.7964	0.26	19.96	0.8511	1.47	25.68	0.9186	2.64	24.89	1.0100	5.00
19	Ras Gharib	3.98	0.6943	0.06	6.48	0.7617	0.35	7.27	0.8125	1.02	14.41	0.8597	2.31	26.65	0.9385	2.95	40.21	1.0540	5.50
20	Caspian Heavy	0.00			2.24	0.8042	0.12	5.41	0.8367	0.26	23.67	0.8742	0.92	34.32	0.9190	1.62	34.36	1.0227	3.31
21	Caspian Heavy + REBCO	5.27	0.6826	0.02	5.95	0.7776	0.10	7.21	0.8198	0.25	20.15	0.8602	0.88	29.77	0.9272	1.51	30.65	1.0100	3.01
22	Kazakh Heavy	5.82	0.7034	0.03	5.96	0.7620	0.02	5.82	0.8038	0.06	19.00	0.8466	0.21	39.05	0.8995	0.35	23.35	0.9637	0.91

Таблица 14. Въглеродороден състав на широките фракции получени от разгледаните видове нефт.

№	Нефт	Лек бензин (НК – 110°C)				Тежък бензин (110 – 180°C)				Керосин (180 – 240°C)					Дизел (240 – 360°C)		
		П	ЦП	Нас	Ар	П	ЦП	Нас	Ар	П	ЦП	Нас	Ар	ЦЧ	Нас	Ар	ЦЧ
1	Нефт – 1	75.5	16.0	91.5	8.5	54.2	25.9	80.1	19.9	43.0	29.9	72.9	10.4	51.5	78.3	21.7	57.6
2	Нефт – 2	70.0	17.1	87.1	12.9	52.8	25.5	78.3	21.7	42.1	29.3	71.4	20.8	46.4	69.6	30.4	52.0
3	Нефт – 3	76.4	14.5	90.9	9.1	55.4	25.8	81.3	18.7	44.7	30.1	74.8	5.2	54.0	69.2	30.8	51.7
4	REBCO	72.8	16.9	89.6	10.4	53.4	25.9	79.3	20.7	42.0	29.4	71.4	20.9	46.4	69.2	30.8	51.8
5	Basrah	73.9	16.1	90.1	9.9	61.9	25.1	87.0	13.0	44.8	29.7	74.5	9.8	51.8	69.5	30.5	52.0
6	Нефт – 6	70.1	17.6	87.7	12.3	53.3	25.8	79.0	21.0	42.4	29.5	71.9	17.0	48.3	73.6	26.4	54.6
7	Boscan	63.5	19.3	82.8	17.2	55.7	25.4	81.1	18.9	37.1	29.1	66.3	35.9	39.0	53.3	46.7	41.6
8	Okwibome	66.7	18.2	84.9	15.1	53.2	25.7	78.9	21.1	39.2	28.6	67.9	36.7	38.6	56.2	43.8	43.5
9	Oryx	73.3	15.7	89.0	11.0	56.0	25.0	81.1	18.9	45.0	29.5	74.5	13.0	50.2	68.0	32.0	51.0
10	Val'd Agri	74.2	15.8	89.9	10.1	54.9	25.4	80.3	19.7	44.8	29.6	74.4	11.4	51.0	66.2	33.8	49.9
11	SLCO	72.0	16.8	88.8	11.2	54.9	25.9	80.7	19.3	47.1	29.9	77.0	18.8	47.4	69.1	30.9	51.7
12	Нефт – 12	67.2	18.4	85.5	14.5	52.2	26.1	78.3	21.7	42.2	29.6	71.8	15.7	48.9	72.6	27.4	53.9
13	Azeri Light	67.1	18.9	85.9	14.1	52.3	25.9	78.3	21.7	42.5	29.1	71.5	24.7	44.5	73.6	26.4	54.6
14	Нефт – 14	72.1	16.6	88.7	11.3	54.8	25.8	80.5	19.5	45.6	29.6	75.3	8.6	52.4	81.8	18.2	59.7
15	Bonga	66.8	18.9	85.6	14.4	47.9	26.2	74.1	25.9	35.5	28.3	63.9	16.9	48.3	56.9	43.1	43.9
16	El Bouri	70.3	17.6	87.9	12.1	52.0	26.0	78.0	22.0	40.8	29.3	70.1	22.2	45.7	65.1	34.9	49.1
17	Aseng	65.3	18.2	83.5	16.5	48.6	26.1	74.6	25.4	37.2	28.7	65.9	38.1	37.9	64.5	35.5	48.7
18	Arabian Medium	73.1	16.5	89.6	10.4	54.8	25.7	80.5	19.5	44.2	29.9	74.0	9.3	52.0	70.8	29.2	52.7
19	Ras Gharib	71.0	17.9	88.9	11.1	53.4	26.1	79.6	20.4	40.1	29.7	69.8	19.0	47.3	67.1	32.9	50.4
20	Caspian Heavy					43.2	26.9	70.1	29.9	34.7	28.4	63.1	32.5	40.6	60.5	39.5	46.2
21	Caspian Heavy + REBCO	74.0	16.8	90.7	9.3	49.7	26.1	75.8	24.2	38.7	28.9	67.5	26.7	43.5	66.3	33.7	49.9
22	Kazakh Heavy	68.7	18.8	87.4	12.6	53.4	26.3	79.7	20.3	42.6	29.2	71.7	20.9	46.4	69.8	30.2	52.1

Таблица 14. Въгледороден състав на широките фракции получени от разгледаните видове нефт (Продължение).

№	Нефт	Вакуумен газьол (360-540°C)				Вакуумен остатък (540°C+)										
		Нас	Ар	ПЦА	Бензино- ви предпес- тънници	Нас	Ар	См	Ас	ССР	Vis, °E	S- стой- ност	Sa	So	V	Ni
1	Нефт – 1	61.4	38.6	21.9	78.1	45.5	40.8	10.3	3.4	16.0	23	2.387	0.767	0.556	120	35
2	Нефт – 2	71.4	28.6	15.2	84.8	35.6	42.0	16.0	6.4	18.5	36	2.869	0.749	0.721	70	33
3	Нефт – 3	47.7	52.3	32.8	67.2	26.3	49.7	11.3	12.8	22.3	121	2.495	0.689	0.776	143	54
4	REBCO	47.0	53.0	33.4	66.6	29.8	52.9	9.3	8.0	18.3	48	3.749	0.749	0.939	227	76
5	Basrah	50.2	49.8	30.7	69.3	26.3	54.2	7.2	12.3	23.2	128	2.967	0.743	0.762	165	43
6	Нефт – 6	65.7	34.3	19.1	80.9	50.0	36.6	8.3	5.1	13.6	13	2.934	0.779	0.649	22	23
7	Boscan	38.9	61.1	41.0	59.0	15.1	44.5	5.3	35.2	27.8	1028	2.995	0.668	0.993	2078	186
8	Okwibome	46.8	53.2	33.8	66.2	31.7	56.0	10.5	1.7	12.9	9		1.000	0.990	1	18
9	Огъх	46.4	53.6	34.0	66.0	19.3	44.1	5.7	30.9	29.4	564	2.237	0.622	0.845	255	102
10	Val'd Agri	42.2	57.8	37.8	62.2	25.1	61.0	8.8	5.2	20.4	80		1.000	0.933	19	25
11	SLCO	51.4	48.6	29.9	70.1	47.0	42.9	4.5	5.6	15.0	24	3.263	0.771	0.748	116	46
12	Нефт – 12	66.6	33.4	18.4	81.6	33.5	47.6	11.3	7.6	15.1	25	2.724	0.707	0.799	43	37
13	Azeri Light	59.6	40.4	23.4	76.6	45.4	39.3	13.2	2.1	11.5	19		1.000	0.660	19	21
14	Нефт – 14	79.0	21.0	10.3	89.7	41.7	49.5	7.4	1.3	11.7	15	2.519	0.769	0.581	37	33
15	Bonga	42.7	57.3	37.4	62.6	26.4	59.0	13.9	0.7	12.8	36		1.000		6	14
16	El Bourri	54.0	46.0	27.7	72.3	26.7	43.2	12.6	17.5	25.5	139	2.797	0.693	0.859	80	74
17	Aseng	65.4	34.6	19.3	80.7	22.7	58.5	15.2	3.7	14.2	28		1.000	0.960	13	23
18	Arabian Medium	51.8	48.2	29.5	70.5	32.6	55.5	7.5	4.5	17.1	95	2.989	0.722	0.831	143	40
19	Ras Gharib	43.9	56.1	36.2	63.8	19.7	44.7	9.6	26.0	25.1	430	2.530	0.671	0.832	248	178
20	Caspian Heavy	51.6	48.4	29.6	70.4	31.4	50.0	10.1	8.5	19.0	121	3.290	0.765	0.773	382	109
21	Caspian Heavy + REBCO	48.3	51.7	32.3	67.7	32.1	48.5	10.3	9.1	18.7	74	3.240	0.760	0.780	305	93
22	Kazakh Heavy	60.2	39.8	22.9	77.1	48.6	40.9	8.0	2.6	10.9	17	4.264	0.840	0.680	65	21

Таблица 15. Добиви на широки фракции получени от високотемпературна симулантна дестилация на изследваните видове нефт*.

№	Нефт	Добив, wt. %					
		НК- 110°C	110- 180°C	180- 240°C	240- 360°C	360- 540°C	540-КК
1	Нефт – 1	5.25	15.13	15.71	28.99	25.05	9.88
2	Нефт – 2	3.86	9.39	11.67	27.48	32.19	15.41
3	Нефт – 3	5.08	8.01	9.41	22.69	31.50	23.31
4	REBCO	4.83	8.54	10.02	23.64	30.93	22.03
5	Basrah	3.87	8.33	9.71	22.52	29.77	25.80
6	Нефт – 6	5.18	7.78	9.71	25.05	34.41	17.86
7	Boscan	1.19	1.72	2.70	10.78	33.37	50.24
8	Okwibome	3.18	8.41	12.52	34.34	35.76	5.80
9	Oryx	4.71	6.83	7.96	19.62	29.49	31.39
10	Val'd Agri	8.49	14.70	13.67	24.58	23.60	14.96
11	SLCO	6.22	8.99	10.42	24.56	31.28	18.54
12	Нефт – 12	3.52	9.18	11.66	27.85	32.70	15.09
13	Azeri Light	5.25	9.33	11.22	26.60	32.09	15.52
14	Нефт – 14	6.05	10.32	11.69	25.95	29.91	16.08
16	El Bouri	3.37	6.95	8.94	23.28	33.63	23.82
17	Aseng	5.34	6.40	8.64	25.96	40.48	13.18
18	Arabian Medium	4.70	9.25	10.39	23.18	29.07	23.41
19	Ras Gharib	3.29	4.90	6.32	17.92	32.09	35.49
20	Caspian Heavy	0.00	1.81	6.31	22.73	38.57	30.57
21	Caspian Heavy + REBCO	3.17	4.52	6.52	21.59	41.81	22.39
22	Kazakh Heavy	1.22	5.37	8.08	22.99	35.44	26.89

*Стойностите за *Bonga* не са измерени

За да се изследват връзките между различните свойства на нефта, е приложен интеркритериален анализ (ИКРА). ИКРА е приложен към данни от

измерването на 22 проби от различни видове суров нефт, по 67 критерии (свойства на суровия нефт). В резултат от прилагането на ИКРА софтуер, който е в процес на развитие, са открити статистически значими консонанси и дисонанси за основните параметри на суровия нефт – плътност и съдържание на сярата (Таблица 16). Смисълът на стойностите на положителен и отрицателен консонанс и дисонанс са подробно описани в. Стойностите на положителния консонанс $\mu = 0.75 - 1.00$, означават статистически значима положителна връзка, като силен положителен консонанс има при $\mu = 0.95 - 1.00$ и слаб положителен консонанс при $\mu = 0.75 - 0.85$. Аналогично, стойностите на отрицателния консонанс $\mu = 0.00 - 0.25$ означават статистически значима отрицателна връзка, като силен отрицателен консонанс има при $\mu = 0.00 - 0.05$ и слаб отрицателен консонанс при $\mu = 0.15 - 0.25$.

Таблица 16. Статистически значими зависимости между плътността и съдържанието на сярата в нефта и физикохимичните показатели на фракциите, получени от изследваните 22 вида нефт.

Положителен консонанс	d_4^{20}	Сярата,	Отрицателен консонанс	d_4^{20}	Сярата,
Добив на ВО, wt. %	0.8524	0.805	Добив на ЛБФ, wt. %	0.1286	-
Добив на АО, wt. %	0.8905	-	Добив на ТБФ, wt. %	0.1524	-
Сярата _{КФ} , wt. %	-	0.852	Добив на КФ, wt. %	0.1524	-
Сярата _{ДФ} , wt. %	-	0.957	Добив на ДФ, wt. %	0.2476	-
Сярата _{ВГО} , wt. %	-	0.952	$Sa_{ВО}$	-	0.162
Сярата _{ВО} , wt. %	-	0.938	Нас _{ВГО} , wt. %	-	0.267
d_4^{20} – дизел	0.7667	-	Добив на ф-ция НК – 110 (СД), wt.%	0.2143	0.395
d_4^{20} – ВГО	-	0.7905	Добив на ф-ция 110 – 180°C (СД), wt.%	0.1190	0.367
d_4^{20} – ВО	0.7762	0.824	Добив на ф-ция 180 – 240°C (СД), wt.%	0.1048	0.314
Ар _{ВГО} , wt. %	-	0.733	Добив на ф-ция 240 – 360°C (СД), wt.%	0.1905	0.190
ПЦА _{ВГО} , wt. %	-	0.733			
Ас _{ВО} , wt. %	-	0.848			
ССР _{ВО} , wt. %	-	0.905			
$\vartheta_{ВО}$, mm ² /s	0.7476	0.919			
Ас _{нефт} , wt. %	0.7714	0.867			
См _{ВО} + Ар _{ВО} % от нефта	0.8143	0.852			
ПЦА _{ВГО} % от нефта	0.7857	-			
См _{ВО} + Ар _{ВО} + ПЦА _{ВГО} % от нефта	0.8333	0.786			
$V_{ВО}$, ppm	0.7429	0.824			
$Ni_{ВО}$, ppm	0.7333	0.800			
Метали _{ВО} , (Ni+V), ppm	0.7571	0.824			
Добив на ф-ция 540 – КК (СД)	0.8238	0.776			

Както се вижда от данните в Таблица 16 са налице статистически значими връзки между плътността на суровия нефт и добивите на нефтени фракции: лек бензин (отрицателен консонанс, $\mu = 0.129$), и тежък бензин (отрицателен консонанс, $\mu = 0.152$), керосин (отрицателен консонанс, $\mu = 0.152$), атмосферен (положителен консонанс, $\mu = 0.890$) и вакуумен остатък (положителен консонанс, $\mu = 0.852$). Тези отношения се определят количествено чрез следните уравнения:

$$\text{ЛБФ}_{\text{добив}} = 71.656 - 73.737d_4^{20} \quad R^2 = 0.7471 \quad (60)$$

$$\text{ТБФ}_{\text{добив}} = 77.224 - 77.245d_4^{20} \quad R^2 = 0.7834 \quad (61)$$

$$\text{КФ}_{\text{добив}} = 52.565 - 49.695d_4^{20} \quad R^2 = 0.7419 \quad (62)$$

$$\text{АО}_{\text{добив}} = 275.57d_4^{20} - 189.98 \quad R^2 = 0.8254 \quad (63)$$

$$\text{ВО}_{\text{добив}} = 231.48d_4^{20} - 179.8 \quad R^2 = 0.7709 \quad (64)$$

Данните в Таблица 16 показват също, че плътността на суровия нефт има статистически значима слаба връзка с фракционните свойства: плътност на дизеловото гориво (слаб положителен консонанс, $\mu = 0.767$); плътност на вакуумния остатък (слаб положителен консонанс, $\mu = 0.776$), съдържанието на асфалтени в суровия нефт (слаб положителен консонанс, $\mu = 0.771$). Плътността на суровия нефт също така има статистически значими слаби връзки с вискозитета на ВО (слаб положителен консонанс, $\mu = 0.748$), и съдържанието на метал във ВО (слаб положителен консонанс, $\mu = 0.757$). Зависимостите между плътността на суровия нефт и вискозитета и съдържанието на метали във ВО, се определят количествено, чрез следните уравнения:

$$\vartheta_{\text{ВО}} = 293046(d_4^{20})^2 - 489079d_4^{20} + 204188 \quad R^2 = 0.8241 \quad (65)$$

$$\text{Метали}_{\text{ВО}} = 562786(d_4^{20})^3 - 1411016(d_4^{20})^2 + 1179088d_4^{20} - 328285 \quad R^2 = 0.9719 \quad (66)$$

От данните в Таблица 16 се вижда още, че сярата в суровия нефт има статистически значими връзки със: съдържанието на сяра в дизеловата фракция (силен положителен консонанс, $\mu = 0.957$), съдържанието на сяра във ВГО (силен положителен консонанс, $\mu = 0.952$), съдържанието на сяра във ВО (положителен консонанс, $\mu = 0.938$), съдържание асфалтени във ВО (положителен консонанс, $\mu = 0.848$), съдържание на кокс по Конрадсон във ВО (положителен консонанс, $\mu = 0.905$), вискозитет на ВО (положителен консонанс, $\mu = 0.919$), както и със съдържанието на асфалтени в суровия нефт (положителен консонанс, $\mu = 0.867$). Тези зависимости се определят количествено чрез уравнения (67) – (73).

$$\text{Сяра}_{\text{ДФ}} = 0.6447\text{Сяра}_{\text{нефт}} \quad R^2 = 0.9272 \quad (67)$$

$$\text{Сяра}_{\text{ВО}} = 1.001\text{Сяра}_{\text{нефт}} \quad R^2 = 0.9014 \quad (68)$$

$$\text{Сяра}_{\text{ВО}} = 1.8015\text{Сяра}_{\text{нефт}} \quad R^2 = 0.8032 \quad (69)$$

$$\text{Ас}_{\text{ВО}} = 6.0616\text{Сяра}_{\text{нефт}} + 0.2777 \quad R^2 = 0.8378 \quad (70)$$

$$\text{ССР}_{\text{ВО}} = 3.435\text{Сяра}_{\text{нефт}} + 12.885 \quad R^2 = 0.8369 \quad (71)$$

$$\vartheta_{\text{ВО}} = 337.07(\text{Сяра}_{\text{нефт}})^2 - 478.42\text{Сяра}_{\text{нефт}} + 296.29 \quad (72)$$

$$R^2 = 0.9769$$

$$\text{Ас}_{\text{нефт}} = 0.6286(\text{Сяра}_{\text{нефт}})^2 - 0.1519\text{Сяра}_{\text{нефт}} + 0.4828 \quad (73)$$

$$R^2 = 0.9261$$

Добивът на ВО от даден нефт, може да бъде предсказан от информацията за плътността и съдържанието на сяра в нефта, чрез регресията:

$$\text{ВО}_{\text{добив}} = 131.735d_4^{20} + 3.863\text{Сяра}_{\text{нефт}} - 98.687 \quad (74)$$

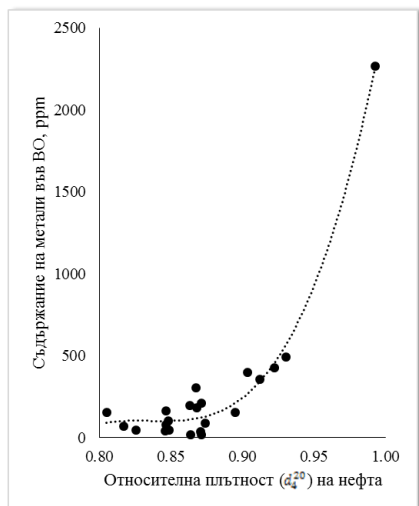
$$R^2 = 0.8892$$

Установено е, че съдържанието на асфалтени в нефта, силно корелира с вискозитета на ВО и се определя количествено със следното уравнение:

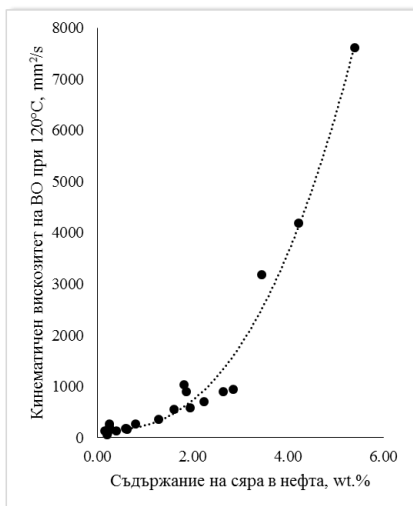
$$\vartheta_{\text{ВО}} = 16.017(\text{Ас}_{\text{нефт}})^2 + 148.589\text{Ас}_{\text{нефт}} + 142.193 \quad (75)$$

$$R^2 = 0.9913$$

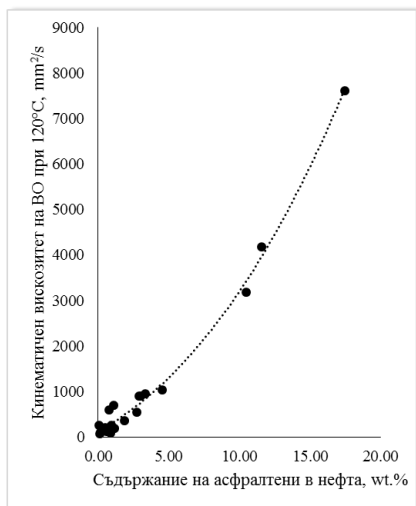
Уравненията (60) – (74) потвърждават голямото значение на показателите на нефта – плътност и съдържание на сяра. Те позволяват на инженерите-технолози да получат ценна информация за оценка на потенциала на всеки суров нефт като суровина за нефтопреработвателните заводи. Фигура 5 графично илюстрира силната връзка между плътността на суровия нефт и съдържанието на метали във ВО, както и между съдържанието на сяра в суровия нефт и кинематичния вискозитет на ВО. Металите са известни като необратими катализаторни отрови при процесите на каталитично преработване на остатъчни нефтени фракции. Ето защо, от голямо значение е информацията за съдържанието им в вакуумните остатъчни фракции. Наскоро е показано, че вискозитетът на ВО е фактор, който контролира вискозитета на неконвертирания остатък при термичната конверсия на ВО, и в това си качество неговата стойност има значително влияние върху икономиката на рафинерията. На Фигура 5 е дадена и графичната зависимост на вискозитета на ВО от съдържанието на асфалтени в суровия нефт.



А



Б



В

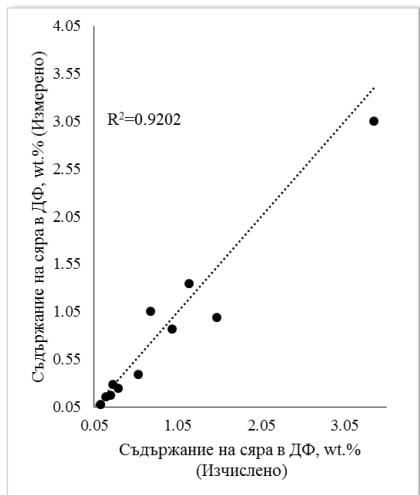
Фигура 5. Зависимост между плътността на нефта и съдържание на метали във ВО (А, уравн. (66)), между съдържание на сяра в нефта и вискозитета на ВО (Б, уравн. (72)), между съдържание на асфалтени в нефта и вискозитета на ВО (В, уравн. (75))

Част от уравненията, изведени в настоящата работа (уравн. (67) – (70)), са приложени към 11 сурови вида нефт, които не са включени в изходната база от 22 сурови вида нефт, с цел да се оцени способността им да предсказват съответните нефтени показатели. Тези 11 сурови вида нефт са произволно

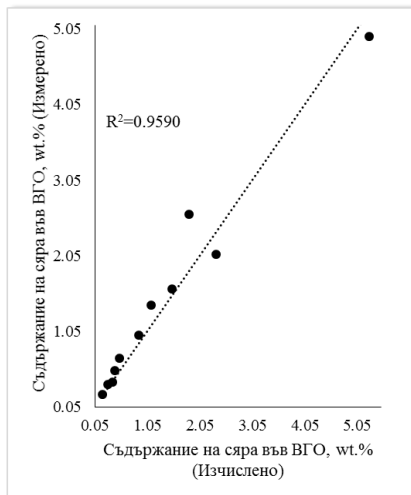
избрани от тези, налични в базата данни от видове нефт на Лукойл Нефтохим Бургас. Те са анализирани в различни лаборатории. Таблица 17 представя данни за плътността и съдържанието на сяра в 11-те сурови вида нефт заедно със съдържанието на асфалтени във ВО. Фигура 6 показва съответствието между измерени и изчислени по уравнения (67) – (69) съдържание на сяра съответно в дизеловата фракция, ВГО и ВО на 11-те сурови вида нефт. Тези данни показват относително добро предсказване на съдържанието на сяра във фракциите като функция от съдържанието на сяра в суровия нефт. От всички тествани уравнения, уравн. (68) най-добре прогнозира съдържанието на сяра във ВГО като функция от съдържанието на сяра в суровия нефт (квадрата на корелационния коефициент е най-висок, $R^2 = 0.959$), следва уравн. (67) с $R^2 = 0.902$, а уравн. (69) прогнозира съдържанието на сяра във ВО с най-малка точност ($R^2 = 0.846$). Фигура 6 също така показва съответствието между измереното и изчисленото по уравн. (70) съдържание на асфалтени във ВО. От тези данни става ясно, че чрез уравн. (70) не може да се оцени адекватно съдържанието на асфалтени във ВО като функция от съдържанието на сяра в 11-те тествани сурови вида нефт ($R^2 = 0.027$), което означава, че не за всички сурови видове нефт съдържанието на сяра е силно свързано със съдържанието на асфалтени в техните вакуумни остатъчни фракции. Докато съдържанието на сяра в дизеловата фракция, ВГО и ВО са достатъчно добре прогнозираны чрез уравнения (67), (68) и (69), предсказаното съдържание на асфалтени във ВО чрез уравн. (70) не е задоволително.

Таблица 17. Съдържание на сяра, плътност и съдържание на асфалтени във ВО на 11 вида нефт, които не са включени в изходната база данни.

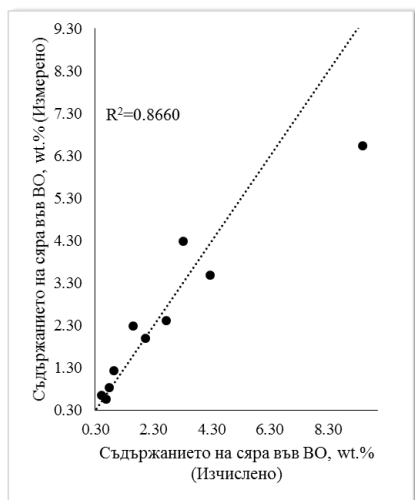
№	Нефт	Плътност при 20 °C, g/cm ³	Обща сяра, wt. %	C ₇ - Ac _{ВО} , wt. %
1	Ashtart	0.8730	1.12	15.12
2	Ostra	0.9433	0.38	2.98
3	Bijupira	0.8744	0.43	6.16
4	Castilla	0.9774	2.36	29.81
5	Escalante	0.9043	0.19	7.65
6	Fionaven	0.8750	0.29	0.26
7	Heidrun	0.9036	0.52	1.24
8	Oriente	0.9115	1.52	28.07
9	Patos Marinza	0.9902	5.27	30.03
10	Upper Zakum	0.8510	1.84	7.02
11	Vasconia	0.8968	0.89	28.81



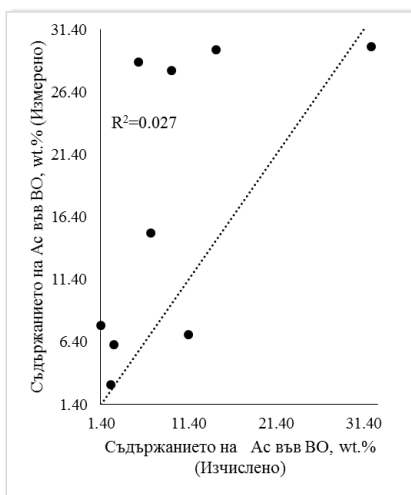
А (уравн. (67))



Б (уравн. (68))



В (уравн. (69))



Г (уравн. (70))

Фигура 6. Съответствие между измерени и изчислени по уравн. (67) – (70) съдържание на сяр във дизеловата фракция (А), вакуумния газьол (Б), вакуумния остатък (В) и съдържание на асфалтени във вакуумния остатък (Г), като функция от съдържанието на сяр в нефта за 11-те изследвани вида нефт.

Изследването на възможността за предсказване на съдържанието на сяр във ВГО и ВО, както и съдържанието на асфалтени във ВО чрез уравнения (68) – (70) показва, че изведените в настоящата работа уравнения, са специфични за стартовата база данни от 22-та сурови вида нефт и не всички от тях могат да

бъдат прилагани за други видове нефт. Поради това се изисква допълнителна проверка, преди да се приложат към други видове нефт.

От данните в Таблица 18 може да се види, че не съществува силна връзка между въгледородния състав на различните нефтени фракции. Общото между всички изследвани видове нефт е, че с увеличаването на температурата на кипене на фракциите се увеличава и съдържанието на аренови въгледороди. Намерени са статистически значими силни връзки между различните свойства на остатъчните вакуумни фракции. Те са обобщени по-долу:

$$\vartheta_{\text{ВО}} = 4567970.79 \left(\frac{1}{\text{Нас}_{\text{ВО}}} \right)^2 - 233056.10 \frac{1}{\text{Нас}_{\text{ВО}}} + 3082.84 \quad (76)$$

$$R^2 = 0.9390$$

$$\text{Метали}_{\text{ВО}} = 4.3389 * 10^{-5} (\vartheta_{\text{ВО}})^2 - 0.0618 \vartheta_{\text{ВО}} + 150.6304 \quad (77)$$

$$R^2 = 0.9089$$

$$\text{Ас}_{\text{ВО}} = 0.1045 (\text{ССР}_{\text{ВО}})^2 - 2.5029 \text{ССР}_{\text{ВО}} + 17.5893 \quad (78)$$

$$R^2 = 0.9099$$

$$\text{Ас}_{\text{ВО}} = 5.6892 * 10^{-11} (\vartheta_{\text{ВО}})^3 - 1.3954 * 10^{-6} (\vartheta_{\text{ВО}})^2 + 0.0117 \vartheta_{\text{ВО}} + 1.7652 \quad (79)$$

$$R^2 = 0.9364$$

$$\text{ССР}_{\text{ВО}} = 147.5804 d_{4 \text{ ВО}}^{20} - 130.4744 \quad (80)$$

$$R^2 = 0.8719$$

Установена е статистически значима слаба връзка между съдържанието на наситени във ВО и плътността на ВО (слаб отрицателен консонанс = 0.219), представена по-долу:

$$\text{Нас}_{\text{ВО}} = 266.6148 - 232.6123 d_{4 \text{ ВО}}^{20} \quad R^2 = 0.6272 \quad (81)$$

От уравнения (76) – (81) може да се заключи, че колкото по-високо е съдържанието на наситени във ВО, толкова по-ниска е плътността, по-ниско е съдържанието на кокс по Конрадсон и по-нисък е вискозитетът на ВО. Тези уравнения показват също така, че плътността, вискозитетът и съдържанието на кокс по Конрадсон, предоставят достатъчно информация, за предсказване съдържанието на наситени и асфалтени във ВО. Както може да се види по-долу, това е свързано с колоидната стабилност на остатъчната вакуумна фракция, както и с колоидната стабилност суровия нефт.

Доказано е, че симулантната дестилация (ASTM D2887) е еквивалентна на ИТК дестилацията на нефтени фракции кипящи до 360°C при атмосферно налягане (виж т. 4.1) Високотемпературната симулантна дестилация в съответствие с ASTM D7169, обаче, все още не е доказала способността си да симулира ИТК анализа на суровия нефт.

Таблица 18. Статистически значими зависимости между свойствами на широките фракции, получены от исследуемые виды нефти.

	П _{ЛБФ}	Нас _{ЛБФ}	А _{рЛБФ}	Нас _{ГБФ}	А _{рГБФ}	Нас _{КФ}	А _{рКФ}	Нас _{ДФ}	А _{рДФ}	Нас _{ВГО}	А _{рВГО}	ПЦА _{ВГО}	Нас _{ВО}	А _{рВО}	С _{мВО}	А _{сВО}	ССР _{ВО}	ϕ _{ВО}	Sa	So	V	Ni	Ni+V	
П _{ЛБФ}		0.110					0.248																	
Нас _{ЛБФ}			0.095																					
А _{рЛБФ}	0.110	0.910			0.681		0.743																	
Нас _{ГБФ}																								
А _{рГБФ}							0.762								0.781									
Нас _{КФ}			0.252	0.762				0.719																
А _{рКФ}		0.319			0.762				0.719															
Нас _{ДФ}						0.719				0.743			0.757											
А _{рДФ}							0.719			0.743											0.824			
Нас _{ВГО}								0.743																
А _{рВГО}									0.743									0.710			0.748			
ПЦА _{ВГО}									0.743		1.000										0.748			
Нас _{ВО}								0.729		0.757						0.243								
А _{рВО}																								
С _{мВО}					0.781																			
А _{сВО}																	0.886	0.890	0.157		0.786	0.852	0.795	
ССР _{ВО}																	0.886	0.900	0.186		0.767	0.805	0.767	
ϕ _{ВО}																	0.890	0.900	0.181		0.781	0.819	0.790	
Sa													0.700			0.157	0.186				0.205	0.176	0.205	
So							0.176	0.824		0.748			0.219	0.724										
V		0.710																			0.786	0.767	0.781	0.205
Ni		0.648																			0.852	0.805	0.819	0.176
Ni+V		0.700																			0.795	0.767	0.790	0.205
ПЦА _{ВГО}																								
% от нефти																							0.743	

Връзката между ИТК и високотемпературната симулантна дестилация за широките нефтени фракции, получени от изследваните видове нефт, е обобщена по-долу:

$$ЛБФ_{ИТК \text{ добив}} = 1.4228СД_{НК-110^{\circ}C} + 1.3715 \quad R^2 = 0.5488 \quad (82)$$

$$ТБФ_{ИТК \text{ добив}} = 1.0672СД_{110-180^{\circ}C} + 1.3832 \quad R^2 = 0.9054 \quad (83)$$

$$КФ_{ИТК \text{ добив}} = 0.7797СД_{180-240^{\circ}C} + 1.5898 \quad R^2 = 0.8415 \quad (84)$$

$$ДФ_{ИТК \text{ добив}} = 0.9728СД_{240-360^{\circ}C} - 1.4288 \quad R^2 = 0.8584 \quad (85)$$

$$ВГО_{ИТК \text{ добив}} = 1.0629СД_{360-540^{\circ}C} - 5.7831 \quad R^2 = 0.7199 \quad (86)$$

$$ВО_{ИТК \text{ добив}} = 1.0777СД_{540^{\circ}C+} - 1.0559 \quad R^2 = 0.9602 \quad (87)$$

$$АО_{ИТК \text{ добив}} = 1.1056СД_{360^{\circ}C+} - 8.9931 \quad R^2 = 0.9632 \quad (88)$$

Както може да се види от уравнения (82) – (88) точността на предсказване на ИТК на широките нефтени фракции от данните от високотемпературна симулантна дестилация в съответствие с ASTM D7169 ($0.5488 < R^2 < 0.9632$) не е добра за всички фракции. Точността на предсказване на ИТК от високотемпературна симулантна дестилация е най-висока за тежките нефтени фракции – АО и ВО ($R^2 > 0.96$) и най-ниска за най-леката нефтена фракция – лекия бензин ($R^2 = 0.5488$). Това може да се обясни с факта, че високотемпературната симулантна дестилация е метод, разработен за охарактеризиране предимно на тежки видове нефт, въпреки, че би трябвало да е в състояние да охарактеризира въглеводородни смеси, съдържащи въглеводороди от C_5 до C_{100} . Освен това, чрез ASTM D7169 въглеводородите с брой на въглеродните атоми C_4 до C_8 в присъствието на големи количества CS_2 не се разделят напълно, при което добивите на леките фракции не могат да се оценят адекватно.

Получени данните и изведените уравненията, показват, че плътността и съдържанието на сяра са фундаментални характеристики на нефта. За плътността е известно, че е свързана със съдържанието на арени в суровия нефт. Сярата също изглежда е свързана със съдържанието аренови въглеводороди в суровия нефт, тъй като е концентрирана във висококипящите фракции, за които е известно, че са с по-високо съдържание на арени. Силната връзка между сярата в нефта и съдържанието на най-ароматните и полярни съединения в суровия нефт – асфалтени (уравн. (73)), подкрепя идеята за връзката между съдържанието на аренови въглеводороди в суровия нефт и съдържанието на сяра

Интеркритериалният анализ е използван също така и за оценка степента на сходство между изследваните сурови видове нефт на базата на всички анализирани нефтени свойства и въз основа на трите основни параметъра на нефта: плътност, съдържание на сяра и симулантна дестилация. Данните в Таблица 19 представят оценка на степента на сходство между изследваните сурови видове нефт, базирайки се на консонансите получени от 67-те измерени свойства на всеки от изследваните видове нефт. Тези данни показват, че например, суровия нефт *Basrah* е с много висока степен на сходство с *Arabian medium* (силен положителен консонанс = 0.974), с *El Bouri*, и *Oryx* (силен

положителен консонанс = 0.962). Абсолютно същият резултат е получен и при прилагане на ИКРА към плътността, съдържанието на сярата и симулантната дестилация на изследваните видове нефт, което предполага, че информацията, която се съдържа в тези параметри е еквивалентна на информацията за качеството на суровия нефт охарактеризиран чрез 67 измерени параметри.

5.2 Стабилност и съвместимост на нефта и тяхната зависимост от другите нефтени свойства

Наличието на високомолекулни полициклични аренови въглеводороди, неразтворими в алканови разтворители, които обикновено се наричат "асфалтени", в нефтена фракция, или в самия нефт, е основната причина за липсата на съвместимост. За определяне стабилността на остатъците е използван анализатора на *Nalco* (*RSA – residual stability analyzer*), която е бърза и точна система, даваща информация за стабилността в съответствие със стандарт ASTM D7157. Анализът е с продължителност 15-20 минути, а стабилността на вакуумен остатък е изразена чрез S – стойност, S_a и S_0 . Трябва да се отбележи, че S – стойността е подобна на P – стойността (или P -тест) и смисъла на параметрите S – стойност, S_a и S_0 от гледна точка на модела на съвместимост на *Wiehe* е следната:

$$IN = 100(1 - S_a) \quad (89)$$

$$SBN = 100S_0 \quad (90)$$

$$S \text{ – стойност} = \frac{S_0}{1 - S_a} = \frac{SBN}{IN} \quad (91)$$

RSA се оказва неподходящ за измерване на числото на неразтворимост на нефта (IN) и числото на разтворимост при смесване (SBN). Поради тази причина параметрите на разтворимост са определени, чрез тест за толуенов еквивалент и тест за хептаново разреждане. IN , SBN и P -стойността на нефта са изчислени чрез използването на следните уравнения:

$$IN = \frac{TE}{1 - V_x/25d} \quad (92)$$

$$SBN = IN \left(1 + \frac{V_x}{V_{\text{нефт}}} \right) \quad (93)$$

$$P = \frac{SBN}{IN} \quad (94)$$

Таблица 19. Степен на подобие между изследваните видове нефт, определена чрез ИКра и 67 измерени свойства на нефта.

Класификация	Нефт - 1	Нефт - 2	Нефт - 3	REBCO	Basrah	Нефт - 6	Boscan	Okwibome	Oryx	Val'd Agri	SLCO	Нефт - 12	Azeri Light	Нефт - 14	Bonga	El Bouri	Aseng	Arabian Medium	Ras Gharib	Caspian Heavy	Caspian Heavy + REBCO	Kazakh Heavy
Нефт - 1	1.000	0.939	0.905	0.899	0.892	0.905	0.799	0.792	0.870	0.890	0.925	0.935	0.851	0.947	0.801	0.888	0.857	0.890	0.853	0.801	0.880	0.907
Нефт - 2	0.939	1.000	0.938	0.925	0.915	0.898	0.835	0.820	0.895	0.889	0.928	0.963	0.880	0.933	0.839	0.922	0.883	0.915	0.886	0.840	0.904	0.922
Нефт - 3	0.905	0.938	1.000	0.936	0.960	0.865	0.875	0.789	0.943	0.916	0.916	0.936	0.841	0.901	0.815	0.947	0.849	0.946	0.927	0.850	0.925	0.897
REBCO	0.899	0.925	0.936	1.000	0.960	0.895	0.895	0.829	0.939	0.920	0.945	0.929	0.848	0.893	0.856	0.960	0.902	0.967	0.942	0.881	0.960	0.945
Basrah	0.892	0.915	0.960	0.960	1.000	0.879	0.904	0.803	0.962	0.922	0.932	0.911	0.830	0.885	0.827	0.962	0.873	0.974	0.949	0.876	0.951	0.919
Нефт - 6	0.905	0.898	0.865	0.895	0.879	1.000	0.807	0.818	0.860	0.845	0.925	0.920	0.875	0.924	0.826	0.887	0.880	0.882	0.850	0.815	0.878	0.928
Boscan	0.799	0.835	0.875	0.895	0.904	0.807	1.000	0.771	0.925	0.845	0.850	0.834	0.777	0.794	0.803	0.908	0.835	0.889	0.944	0.891	0.909	0.858
Okwibome	0.792	0.820	0.789	0.829	0.803	0.818	0.771	1.000	0.777	0.830	0.836	0.828	0.909	0.810	0.939	0.800	0.882	0.813	0.783	0.784	0.808	0.839
Oryx	0.870	0.895	0.943	0.939	0.962	0.860	0.925	0.777	1.000	0.902	0.910	0.893	0.806	0.862	0.810	0.962	0.855	0.944	0.964	0.870	0.944	0.904
Val'd Agri	0.890	0.889	0.916	0.920	0.922	0.845	0.845	0.830	0.902	1.000	0.900	0.876	0.843	0.866	0.811	0.914	0.894	0.926	0.893	0.828	0.898	0.882
SLCO	0.925	0.928	0.916	0.945	0.932	0.925	0.850	0.836	0.910	0.900	1.000	0.939	0.870	0.925	0.846	0.924	0.890	0.935	0.897	0.842	0.924	0.950
Нефт - 12	0.935	0.963	0.936	0.929	0.911	0.920	0.834	0.828	0.893	0.876	0.939	1.000	0.895	0.950	0.845	0.921	0.897	0.911	0.884	0.840	0.905	0.941
Azeri Light	0.851	0.880	0.841	0.848	0.830	0.875	0.777	0.909	0.806	0.843	0.870	0.895	1.000	0.878	0.874	0.836	0.904	0.834	0.807	0.798	0.833	0.877
Нефт - 14	0.947	0.933	0.901	0.893	0.885	0.924	0.794	0.810	0.862	0.866	0.925	0.950	0.878	1.000	0.813	0.883	0.879	0.883	0.845	0.802	0.872	0.923
Bonga	0.801	0.839	0.815	0.856	0.827	0.826	0.803	0.939	0.810	0.811	0.846	0.845	0.874	0.813	1.000	0.831	0.859	0.837	0.821	0.819	0.834	0.853
El Bouri	0.888	0.922	0.947	0.960	0.962	0.887	0.908	0.800	0.962	0.914	0.924	0.921	0.836	0.883	0.831	1.000	0.890	0.956	0.961	0.891	0.961	0.939
Aseng	0.857	0.883	0.849	0.902	0.873	0.880	0.835	0.882	0.855	0.894	0.890	0.897	0.904	0.879	0.859	0.890	1.000	0.883	0.862	0.853	0.883	0.919
Arabian Medium	0.890	0.915	0.946	0.967	0.974	0.882	0.889	0.813	0.944	0.926	0.935	0.911	0.834	0.883	0.837	0.956	0.883	1.000	0.937	0.876	0.949	0.927
Ras Gharib	0.853	0.886	0.927	0.942	0.949	0.850	0.944	0.783	0.964	0.893	0.897	0.884	0.807	0.845	0.821	0.961	0.862	0.937	1.000	0.889	0.951	0.909
Caspian Heavy	0.801	0.840	0.850	0.881	0.876	0.815	0.891	0.784	0.870	0.828	0.842	0.840	0.798	0.802	0.819	0.891	0.853	0.876	0.889	1.000	0.902	0.865
Caspian Heavy + REBCO	0.880	0.904	0.925	0.960	0.951	0.878	0.909	0.808	0.944	0.898	0.924	0.905	0.833	0.872	0.834	0.961	0.883	0.949	0.951	0.902	1.000	0.930
Kazakh Heavy	0.907	0.922	0.897	0.945	0.919	0.928	0.858	0.839	0.904	0.882	0.950	0.941	0.877	0.923	0.853	0.939	0.919	0.927	0.909	0.865	0.930	1.000

Както анализатора *RSA*, така и метода с използването на теста за толуенов еквивалент и теста за хептаново разреждане, са приложени към стоково котелно гориво, произвеждано в ЛНБ. Данните от двата метода по отношение на *S* – стойност, *S_a*, *S₀*, и *IN*, *SBN* и *P* – стойност са представени в Таблица 12. От тези данни се вижда, че разликата между *P* – стойност и *S* – стойност е 0.113 и е в рамките на възпроизводимостта съгласно ASTM D7157 за *S* – стойност, която е 0.27. Въз основа на това сравнение може да се заключи, че и двете техники, използвани в тази работа осигуряват последователни данни по отношение на колоидната стабилност на нефта.

Данните в Таблица 12 показват, че шест вида суров нефт (нефт: 1, 2, 3, 6, 12 и 14) преработвани в ЛНБ, съдържат неразтворими асфалтени, и при тях не е необходимо добавяне на *n*-хептан, за да се достигне точката на флокулация. Те вече са достигнали точката на флокулация и дори добавянето на 10ml толуен в 2g от тези видове нефт не бе достатъчно за разтваряне на неразтворимите асфалтени.

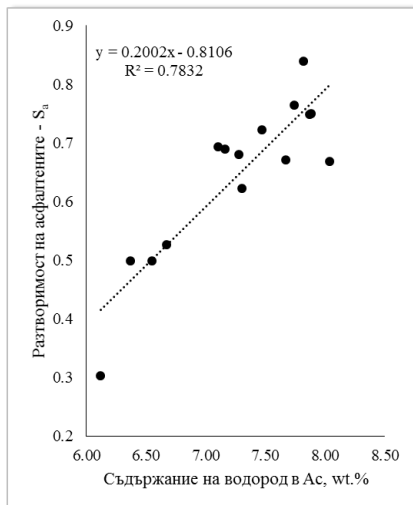
Данните в Таблица 12 показват също, че три от разглежданите видове нефт, преработени в рафинерията на ЛНБ не съдържат неразтворими асфалтени. Това са *Okwuibome*, *Azeri light*, и *Bonga*. Всяко добавяне на *n*-хептан (повече от 25 ml) към тях не бе достатъчно, за да флокулират асфалтените.

За разлика от суровите видове нефт, всички остатъчни вакуумни фракции, получени от тях, както се вижда от данните в Таблица 14, са колоидно стабилни. Техните *S* – стойности (по аналог на *P* – стойност) не са по-ниски от 2.2. Затова всички изследвани вакуумни остатъци са съвместими за разлика от разглежданите видове нефт.

Регионът близо до границата на несъвместимост (регионът, който отговаря на смеси, които са почти несъвместими) е, този при който смеси от 2 или повече вида нефт имат *P* – стойност по-малка от 1.4 (особено по-малко от 1.3). От данните в Таблица 12, може да се види, че *P* – стойността на изследваните сурови видове нефт варира между 1.0, за несъвместими сами по себе си видове нефт, и безкрайност, за сурови видове нефт, които не съдържат неразтворими асфалтени. Данните в Таблица 14 показват, че *S* – стойността на ВО варира между 2.2 и безкрайност. Пет от ВО не съдържат неразтворими асфалтени: *Okwuibome*, *Azeri Light*, *Bonga*, *Aseng*, и *Vald'Agri* и *S_a* при тях е равно на 1. Следните видове нефт: *Okwuibome*, *Azeri Light*, *Bonga* не съдържат неразтворими асфалтени, докато видовете нефт: *Aseng*, и *Vald'Agri*, съдържат неразтворими асфалтени. Отсъствието на неразтворими асфалтени в техните вакуумни остатъци би могло да се обясни с отстраняването на леките фракции, дестабилизиращи асфалтените.

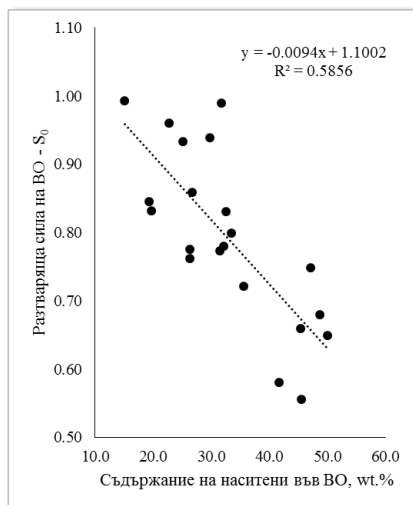
С цел да се разбере кой е факторът, който контролира разтворимостта на асфалтените, е определен елементния състав на 15 вида асфалтени (въглерод, водород, сяра, и азот). Освен асфалтените получени директно от изследваните видове суров нефт, също така са анализирани и такива с вторичен произход, получени от висбрекинг и хидрокрекинг в кипящ слой на вакуумните остатъци, получени от изследваните видове суров нефт. Целта на включването на вторичните асфалтени е да се разшири обхвата на вариране на

стойностите за разтворимостта на асфалтените (S_a), тъй като те имат по-малка разтворимост. Данните от Фигура 7 показват, че разтворимостта на асфалтените корелира със съдържанието на водород в тях. Колкото по-малко е съдържанието на водород, толкова по-малка е разтворимостта на асфалтените. Ето защо колкото по-високоароматни са асфалтените, толкова по-малко разтворими са те.



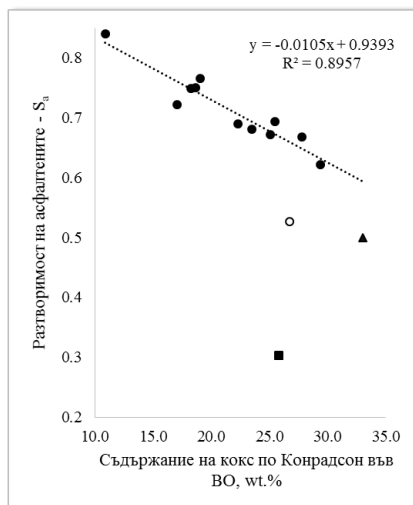
Фигура 7. Връзка между разтворимостта на асфалтените и съдържанието на водород в тях.

Колоидната стабилност зависи не само от разтворимостта на асфалтените, но също така и от разтварящата способност на малтевата фаза (наситени, арени и смоли). Ето защо е проведено изследване, с цел да се определи, кой от параметрите на ВО има най-голямо влияние върху разтварящата способност на малтевата му фаза. Оказа се, че съдържанието на наситени съединения във ВО най-добре корелира с неговата разтваряща способност. Данните от Фигура 8 показват, че колкото по-високо е от съдържанието на наситени (съдържанието водород) във ВО, толкова по-ниска е неговата разтварящата способност. С други думи правилото "подобни се разтварят в подобни" контролира колоидната стабилност на остатъчните вакуумни фракции. Ако асфалтените са с високо съдържание на арени, ще се изисква много високо съдържание на аренови въглеводороди в нефта, за да ги държи в солватирана форма.



Фигура 8. Връзка между разтворящата сила на остатъчните вакуумни фракции и съдържанието на наситени въглеводороди в тях.

На Фигура 9 са представени данни за връзката между съдържанието кокс по Конрадсон (CCR) във вакуумните остатъци и разтворимостта на асфалтените (S_a). Тези данни ясно показват, че колкото по-високо е съдържанието на кокс по Конрадсон във ВО (по-ниско съдържание на водород, и наситени съединения), толкова по-ниска е разтворимостта на асфалтените. Изследваните вакуумни остатъци са колоидно стабилни, тъй като асфалтените и нефтените фракции имат съвместимо съдържание на арени. Вторичните ВО-ци получени от висбрекинг имат по-ниска колоидна стабилност, тъй като асфалтените съдържащи се в тях са по-малко разтворими и изискват по-високо съдържание на арени в малтевата фракция, за да се запазят в разтвора. Асфаленовата фракция, съдържаща се във вторичния вакуумен остатък от хидрокрекинг (*H-Oil*), се характеризира с най-ниско съдържание на водород и следователно, с най-ниска разтворимост. Въпреки това, целият вакуумен остатък получен от *H-Oil*, не е с най-високо съдържание на кокс по Конрадсон, което предполага, че нефтената фракция не е толкова ароматна, за да поддържа асфалтените в хидрокрекирания вакуумен остатък в солватирана форма. Ето защо тази остатъчна вакуумна фракция има най-ниската S – стойност = 1.1, което означава, че е колоидно нестабилна.



Фигура 9. Връзка между кокс по Конрадсон на ВО и разтворимостта на асфалтените: ● – Разтворимост на асфалтените; ○ – Разтворимост на асфалтените получени от висбрекинг на REBCO; ▲ – Разтворимост на асфалтените получени от висбрекинг на смес от ВО (35% *Rasgharib*/ 10% *Kirkuk*/ 10% *Kazakh*/ 45% *Urals*); ■ – Разтворимост на асфалтените получени от хидрокрекинг на REBCO.

Подобно е взаимодействието между асфалтените и нефтените фракции в изследваните видове нефт. Ако асфалтените не са съвместими с ареновите въглеводороди в нефтените фракции, те могат да бъдат податливи на флокулация. В предходния раздел е показано, че между въглеводородния състав на различните нефтени фракции няма силна връзка. С други думи, ако остатъчната вакуумна фракция на даден нефт е с високо съдържание на арени, това не означава, че бензиновите и керосиновите фракции от същия нефт са също с високо съдържание на арени. Следователно, в присъствието на по-големи количества бензинови и керосинови фракции, за които е известно, че са слаби разтворители, ако са с ниско съдържание на арени, асфалтеновата фракция може да флокулира. Изглежда такъв е и случаят в настоящото изследване, тъй като несъвместимите сами по себе си видове нефт имат най-високо съдържание на бензинова и керосинова фракция (Таблица 13), а бензиновата и керосиновата фракция от всички изследвани видове нефт са с ниско съдържание на аренови въглеводороди (Таблица 14). Суровият нефт – 1 има най-високо съдържание на бензинова и керосинова фракция = 46.4%, а нефт *Vald'Agri* е на второ място по съдържание на бензинова и керосинова фракция = 39.7%. След това следват Нефт – 2 = 35.5%; Нефт – 14 = 34.1%; Нефт – 3 = 31.1%; Нефт – 6 = 30.7%. По-голямото съдържание на бензинова и керосинова фракция в нефт *Vald'Agri*, би могло да обясни наличието на

нерастворими асфалтени в нефта и отсъствието на същите в остатъчната вакуумна фракция.

Определянето на IN и SBN , чрез измерване на толуеновия еквивалент и провеждане на теста с хептаново разреждане на несъвместимите сами по себе си видове нефт и тези, които не съдържат нерастворими асфалтени, не бе възможно. По тази причина, за несъвместимите сами по себе си видове нефт, бе приложен тест за разреждане с неразтварящ нефт, а за видовете нефт *Okwibome*, *Azeri Light*, и *Bonga*, бе приложен теста за еквивалентност с разтварящ нефт. За теста с разреждане с неразтварящ нефт, като еталон, е използван най-стабилният от разгледаните видове нефт – *Caspian Heavy* (P – стойност = 3.4). За извършване на теста за еквивалентност на разтварящия нефт като еталон е избран нефта *Oryx*, тъй като толуеновия му еквивалент е повече от 20, както е и препоръчано от *Wiehe*.

Теста за разреждане с n -хептан е повторен с нефта *Caspian Heavy*, но хептанът е заменен с всеки от шестте несъвместими сами по себе си видове нефт. И така, всеки от тях е добавен към 5ml от нефта *Caspian Heavy* и е определен максималния обем (в ml) от неразтварящия нефт (в нашия случай шестте несъвместими сами по себе си вида нефт), който може да се добави без да се наблюдава утаяване на асфалтените. В точката на флокулация, сместа трябва да има същото число на разтваряне при смесване (SBN), както когато се добавя n -хептан към нефта *Caspian Heavy*. Числото на разтваряне при смесване на шестте несъвместими сами по себе си вида нефт (нераزتварящи видове нефт) е изчислено по израза:

$$SBN_{HH} = \frac{SBN_{Caspian\ Heavy} [V_{HH} - V_X]}{V_{HH} \left[1 + \frac{V_X}{5} \right]} \quad (95)$$

За шестте вида нефт, стойностите на SBN са следните:

$$\begin{array}{lll} SBN_{\text{Нефт}-1} = 15.3 & SBN_{\text{Нефт}-3} = -73.4 & SBN_{\text{Нефт}-12} = 26.4 \\ SBN_{\text{Нефт}-2} = 15.7 & SBN_{\text{Нефт}-6} = -25.7 & SBN_{\text{Нефт}-14} = 20.7 \end{array}$$

Тук трябва да се отбележи, че Нефт – 3 и Нефт – 6 показват по-слаба разтваряща способност отколкото n -хептан. Имайки в предвид, че SBN на n -хептан е равно на 0, то за SBN на видовете нефт, които имат по-ниска разтваряща способност от тази на хептана, се получава отрицателна стойност според уравнение (95).

За несъдържащите нерастворими асфалтени видове нефт - *Okwibome*, *Azeri Light*, и *Bonga*, е повторен теста за толуенов еквивалент с нефта *Oryx*, като толуенът е заменен с всеки от трите вида нефт. Определя се минималното количество (в проценти) от разтварящ нефт в тестовата смес (разтварящ нефт + n -хептан), необходимо да поддържа асфалтените в разтвора. В точката на флокулация, сместа трябва да има същото число на разтваряне при смесване SBN , като при провеждане на теста за толуеновия еквивалент на нефта *Oryx*. SBN на *Okwibome*, *Azeri Light*, и *Bonga* (SBN_{PH}) е изчислено по израза:

$$SBN_{PH} = 100 \frac{V_T/10}{V_{PH}/10} \quad (96)$$

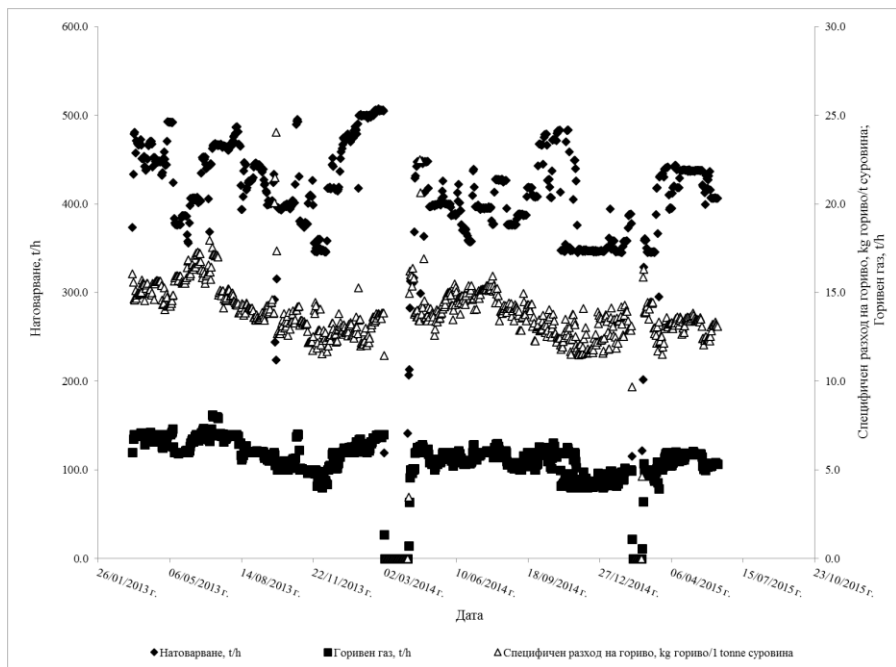
За трите вида нефт, които не съдържат неразтворими асфалтени, стойностите на SBN са следните:

$$SBN_{Okwuibome} = 41.0 \quad SBN_{Azeri Light} = 36.6 \quad SBN_{Bonga} = 40.3$$

Трябва да се отбележи, че SBN на несъвместимите сами по себе си видове нефт, зависи от използвания еталонен нефт. Например, при използването на *Caspian heavy* като еталон, SBN на Нефт – 1 е 15.3, но когато еталон е *REBCO*, тогава SBN на Нефт – 1 е - 79.1. Нефт – 1 е по-слаб разтворител на *REBCO*, отколкото *n*-хептан.

Имайки в предвид, че добавянето на 5% стоково котелно гориво към нефт *REBCO* не позволи отделянето на водата от сместа 95% *REBCO* / 5% КГ (Фигура 4) по време на лабораторните експерименти, е измерена съвместимостта на смесите на нефт *REBCO* с КГ. Измерванията показват, че дори с 5%-но съдържание на КГ в сместа 95% *REBCO* / 5% КГ, тя е колоидно нестабилна. Това би могло да обясни, причината поради която водата не е възможно да се отдели от сместа. За определяне на SBN на КГ е проведен теста за разтворимост с неразтварящ нефт. Като еталон е използван нефт *REBCO*, а като неразтварящ агент – КГ, при което за числото на разтворимост при смесване на КГ се получава: $SBN_{КГ} = -870$. Това е най-ниската стойност на числото измерено в настоящото проучване. Въз основа на тези резултати, може да се заключи, че видовете нефт с по-ниски SBN могат да създадат проблеми по време на обезводняването и обезсоляването в рафинерията.

Анализите за разхода на гориво в инсталацията за атмосферна дестилация на нефт в ЛНБ за периода, когато процеса на обезсоляване бе незадоволителен (както се вижда от, Фигура 3 този период е след втората половина на 2013), показват че няма повишаване в разхода на гориво (Фигура 10). Следователно, в топлообменниците няма натрупване на отлагания. В противен случай, разхода на гориво би се повишил. Въз основа на тези открития, може да се заключи, че преработването на смеси от несъвместими видове нефт, или такива на границата на съвместимост, може да влоши работата на инсталациите за обезводняване и обезсоляване в рафинерията, което в последствие би повредило оборудването поради ускорената корозия, причинена от отлагания на соли. Резултатите от това проучване, също така показват, че преработването на смеси от несъвместими видове нефт, не винаги е свързано с повишено натрупване на отлагания.



Фигура 10. Натоварване и разход на гориво в инсталацията за атмосферна дестилация на нефт в периода на лоша работа на инсталацията за обезсоляване.

ИЗВОДИ

1. Установено е, че сред методите за превръщане на дестилационни данни на нефтени фракции от ASTM в ИТК, симулантната дестилация, в съответствие с ASTM D2887, е най-близка до ИТК.

2. Показано е, че моделът на *Riazi* за разпределение на температурите на кипене може да се използва като средство за оценка на достоверността на извършените дестилационни анализи.

3. Разгледаните методи за превръщане на дестилационните характеристики на атмосферни остатъци (директното сравнение между ASTM D1160 и ASTM D5236, методът на ЛНБ, *Daubert*, *Edmister-Okamoto* с оригинални коефициенти, *Edmister-Okamoto* с модифицирани коефициенти) могат да бъдат класифицирани според стандартното отклонение в следния ред: методът на ЛНБ, метода на *Daubert*, следвани от метода на *Edmister-Okamoto* с модифицирани и оригинални коефициенти. Доказано е, че директното сравнение на ASTM D1160 и ASTM D5236, има най-високото стандартно отклонение и най-ниския корелационен коефициент.

4. Установено е, че от разгледаните методи за дестилация (ИТК – комбинация от ASTM D2982 и ASTM D5236, високотемпературна симулантна дестилация (ASTM D7169), комбинация от ASTM D86 и ASTM D1160, и изчислителната процедура за предсказване на ИТК, използвайки данните от ASTM D86 и ASTM D1160 на 13 различни вида нефт), високотемпературната симулантна дестилация (ASTM D7169) е този, от който се получават дестилационни характеристики, които най-много се доближават до информацията получена от ИТК на суровия нефт.

5. Показано е, че по време на дестилация на нефта, чрез комбинация от ASTM D2892 (ИТК) и ASTM D5236 се появява разминаване в количеството дестилат в частта след точката на прекъсване между ASTM D2892 и ASTM D5236. Това разминаване може да бъде преодоляно, чрез прилагане на модела на *Riazi* за разпределение на температурите на кипене към дестилационните данни получени от ASTM D2892 и ASTM D5236.

6. Установено е, че плътността и съдържанието на сяра в нефта са свързани със съдържанието на арени в изследваните сурови видове нефт. Колкото по-висока е температурата на кипене на нефтената фракция, толкова по-високо е съдържанието на сяра и аренови съединения.

7. Доказано е, че плътността и съдържанието на сяра, заедно с дестилационните характеристики получени, чрез симулантна дестилация на нефта, могат да предоставят същата информация, като тази получена от пълния анализ на суровия нефт.

8. Показано е, че плътността, вискозитетът и кокса по Конрадсон, предоставят достатъчно информация, за предсказване съдържанието на наситени съединения и асфалтени във вакуумните остатъци.

9. Доказано е, че данните от високотемпературната симулантна дестилация съгласно ASTM D7169 не са еквивалентни на тези от ИТК анализа на суровия нефт. Дестилационните характеристики на по-висококипящите фракции, получени чрез високотемпературна симулантна дестилация съответстват по-добре на тези получени чрез дестилация по ИТК.

10. Установено е, че суровите видове нефт, съдържащи неразтворими асфалтени, имат високо съдържание на бензинови и керосинови фракции, с ниско съдържание на аренови въглеводороди.

11. Изследванията показаха, че разтворимостта на асфалтените корелира със съдържанието на водород в тях. Колкото е по-малко съдържанието на водород, толкова по-малка е тяхната разтворимост.

12. Намерено е, че разтварящата способност на малтеновата фаза корелира със съдържанието на наситени съединения в тях. Колкото по-високо е тяхното съдържание, толкова по-ниска е разтварящата способност на малтениите.

13. Показано е, че колоидната стабилност на нефта се контролира от правилото "подобни се разтварят в подобни". Колкото по-висока е ароматността на асфалтените, толкова по-високо съдържание на арени в нефта е необходимо, за да се запазят асфалтените в разтвор.

14. Доказано е, че преработването на смеси от нефт, които са несъвместими, или са на границата на несъвместимост, могат да влошат работата на инсталациите за обезводняване и обезсоляване в рафинерията. Преработването на смеси от нефт, които са несъвместими, не винаги е свързано с повишено натрупване на отлагания.

ПРИНОСИ

1. Доказано е, че сред методите за превръщане на дестилационни данни на нефтени фракции от ASTM в ИТК, симулантната дестилация, в съответствие с ASTM D2887, е еквивалентна на ИТК. Симулантната дестилация е еквивалентна на ИТК дори и за фракции с високо съдържание на аренови въглеводороди. Използването на симулантна дестилация дава възможност за получаване на бърза оценка на дестилационните характеристики на нефтените фракции.

2. Разработен е нов метод за превръщане на дестилационни данни на тежки нефтени остатъци от ASTM D1160 в ASTM D5236, който успешно може да се използва в рафинерията за бързо получаване на данни от дестилация на тежки фракции, които са най-близки до метода на ИТК.

3. Генерирани са уравнения на база лесно измерими свойства на нефта, които позволяват получаване на ценна информация за оценка на потенциала на всеки суров нефт като суровина за нефтопреработвателните заводи.

СПИСЪК НА ПУБЛИКАЦИИТЕ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. D.S. Stratiev, I. Marinov, A. Nedelchev, I. Velkov, D.D. Stratiev, **A. Veli**, M. Mitkova, K. Stanulov, Evaluation of approaches for conversion of ASTM into TBP distillation data of oil fractions, OJEM, 40 (2014) 216–221.
2. E. Nikolaychuk, D. Stratiev, I. Velkov, **A. Veli**, S. Sotirov, M. Mitkova, Conversion of heavy oil distillation data from ASTM D-1160 to ASTM D-5236, Pet. Coal 57 (2015) 266–279.
3. E. Nikolaychuk, D. Stratiev, I. Shishkova, **A. Veli**, M. Mitkova, D. Yordanov, Investigation on feasibility to simulate crude oil true boiling point distillation by application of ASTM D-7169 simulated distillation and combination of ASTM D-86 and ASTM D-1160 physical distillation methods, Pet. Coal 58 (2016) 194–208.
4. D. Stratiev, I. Shishkova, A. Nedelchev, K. Kirilov, E. Nikolaychuk, A. Ivanov, I. Sharafutdinov, **A. Veli**, M. Mitkova, T. Tsaneva, N. Petkova, R. Sharpe, D. Yordanov, Z. Belchev, S. Nenov, N. Rudnev, V. Atanassova, E. Sotirova, S. Sotirov, K. Atanassov, Investigation of relationships between petroleum properties and their impact on crude oil compatibility, Energy Fuels 29 (2015) 7836–7854.

ЦИТАТИ

1. D.S. Stratiev, I. Marinov, A. Nedelchev, I. Velkov, D.D. Stratiev, A. Veli, M. Mitkova, K. Stanulov, Evaluation of approaches for conversion of ASTM into TBP distillation data of oil fractions, OGE M, 40 (2014) 216–221.

1.1. J. Speight, Introduction to enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands, 2nd ed., Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2016.

2. E. Nikolaychuk, D. Stratiev, I. Velkov, A. Veli, S. Sotirov, M. Mitkova, Conversion of heavy oil distillation data from ASTM D-1160 to ASTM D-5236, Pet. Coal 57 (2015) 266–279.

2.1. J. Speight, Introduction to enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands, 2nd ed., Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2016.

2.2. Nicholas Evenepoel, Pratyush Agarwal, Michael T. Klein, Molecular-Level Kinetic Modeling of Lube Base Oil Hydroisomerization, *Energy Fuels* 32 (2018) 9804–9812.

2.3. Dobromir Yordanov, Zilya Mustafa, Romyana Milina, Zlatocvet Tsonev, Multi-criteria optimization process of the oil extraction from spent coffee ground by various solvents, *Oxidation Communications* 39, No 2, 1478-1487 (2016).

3. D. Stratiev, I. Shishkova, A. Nedelchev, K. Kirilov, E. Nikolaychuk, A. Ivanov, I. Sharafutdinov, A. Veli, M. Mitkova, T. Tsaneva, N. Petkova, R. Sharpe, D. Yordanov, Z. Belchev, S. Nenov, N. Rudnev, V. Atanassova, E. Sotirova, S. Sotirov, K. Atanassov, Investigation of relationships between petroleum properties and their impact on crude oil compatibility, Energy Fuels 29 (2015) 7836–7854.

3.1. R. Guzmán, J. Ancheyta, F. Trejo, S. Rodríguez, Methods for determining asphaltene stability in crude oils, *Fuel* 188 (2017) 530–543.

3.2. R. Kumar, R.K. Voolapalli, S. Upadhyayula, Prediction of crude oil blends compatibility, and blend optimization for increasing heavy oil processing, *Fuel Process. Technol.* 177 (2018) 309–327.

3.3. R.G. Rodas, Evaluacion de la estabilidad de asfaltenos de aceites crudos durante su almacenamiento, Tesis (Doctorado en Tecnología Avanzada), Instituto Politecnico Nacional, Unidad legaria, 2017.

3.4. Гришин В.В., Логунов П.Л., Сычев А.Г., Белова О.А., Абрамов Д.П., Шигонин П.А., Кувыкин В.И., Чернышева Е.А., Пискунов И.В., “Оптимизация совместной перегонки нефти с газоконденсатом как способ повышения эффективности нпз и сокращения производства темных нефтепродуктов”, Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт, Номер: 6 Год: 2017 Страницы: 3-7, УДК: 665.614.

3.5. Dilek Şenel Göksu, Yakup Kar, Improvement of heavy crude oil via catalytic cracking process for refining into valuable blending stocks, August 2018,

Energy Sources Part A Recovery Utilization and Environmental Effects, DOI:10.1080/15567036.2018.1511641.

3.6. Пискунов Иван Васильевич, ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ ПУТЕМ РЕГУЛИРОВАНИЯ СОСТАВА СЫРЬЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ ЭКСПРЕСС-МЕТОДОВ АНАЛИЗА, Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, Министерство образования и науки Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования, Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, Москва 2017.

3.7. Yakup Kar, Dilek Şenel Göksu, Yusuf Yalman, Characterization of light diesel fraction obtained from upgraded heavy oil, Egyptian Journal of Petroleum, Available online 29 August 2018, open access.