



**УНИВЕРСИТЕТ „ПРОФ. Д-Р АСЕН ЗЛАТАРОВ” - БУРГАС**

---

**Факултет по обществени науки  
катедра „Индуриални технологии и мениджмънт”**

магистър инж. Таня Генчева Цанева

## **АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертация

**Корелиране и моделиране на свойствата на тежки нефтени  
остатъци от различен произход и на получените от тях фракции**

за придобиване на научна и образователна степен “Доктор”

по научна специалност

**02.10.23 „Технология на природните и синтетични горива”**

Научни ръководители: доц. д-р Магдалена Миткова

доц. д-р Дичо Стратиев

---

Бургас, 2017 г.

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

Дисертацията съдържа 6 глави и има обем 138 страници. Библиография – 312 литературни източника, Брой на фигурите – 32, на таблиците – 33.

## Списък на използваните съкращения

**ТНО** - тежък нефтен остатък  
**НАСА** – наситени въгледороди, аренови въгледороди, смоли (полярни) и асфалтени  
**CCR** – съдържание на въглерод по Конрадсон  
**S** – съдържание на сяр  
**N** – съдържание на азот  
**API** – плътност според Американския институт по нефт  
**ЕС** – елуентна хроматография  
**HPCLC** – високоефективна течна хроматография  
**VPO** – измерване на налягането на наситените пари с осмометрия  
**С3-асфалтени** – асфалтени утаени с помощта на н-пропан  
**С5-асфалтени** – асфалтени утаени с помощта на н-пентан  
**С7-асфалтени** – асфалтени утаени с помощта на н-хептан  
**GPC** – гел-проникваща хроматография  
 **$n_d^{20}$**  – коефициента на пречупване на светлината  
**Н/С** – съотношение Н/С  
**ЯМР** – ядрено-магнитен резонанс  
**NMR** – ядрено-магнитен резонанс  
**MW** – молна маса  
**Н** – съдържание на водород  
**HGO** – тежък газьол  
**VGO** – вакуумен газьол  
**BP** – температурата на кипене  
**SG** – специфична плътност  
**AET** – еквивалентна температура при атмосферно налягане  
**АЕВР** – температурата на кипене еквивалентна на температурата на кипене при атмосферно налягане  
**ТКГ от КК** – тежък каталитичен газьол от каталитичен крекинг  
**S-value** – индекс на колоидна стабилност  
**Sa** – способност на асфалтените да се разтварят  
**So** – силата на пептизиране на малтеновата фаза  
**RI** – индекс на рефракция  
**Kw** – характеризиращ фактор  
**SAR** – съдържание на наситени въгледороди, аренови въгледороди и смоли

**ТН** – общото съдържание на водород  
**ММ** – молна маса  
**АО** – атмосферен остатък  
**AR VD2** – атмосферен остатък получен от вакуум дестилация  
**VR** – вакуумен остатък  
**TK** – температура на кипене  
**Ca** – съдържание на аренов въглерод  
**C** – съдържание на въглерод  
**R<sup>2</sup>** – корелационен коефициент  
**AAD** – средно абсолютно отклонение  
**НК** – начало на кипене, °C  
**КК** – край на кипене, °C  
**μ** – динамичен вискозитет измерен при 80°C на смесите 70% вакуумен остатък / 30% тежък каталитичен газьол  
**f<sub>A</sub>** – фракция аренов въглеродна вакуумните остатъци и техните фракции  
**Н/С<sub>VRO</sub>** – съотношение Н/С за вакуумни остатъци  
**SD** – стандартно отклонение  
**CL** – доверителен интервал  
**df** – степен на свобода

## 1. Въведение

Нефтопреработването е отрасъл от индустриалната химия, който доставя на човешкото общество горива, които са все още основния източник на енергия за нашите превозни средства: автомобили, камиони, самолети, кораби и влакове. Той се явява жизнено важна част от световната икономика. Повишаването на качеството на живот на населението, засилената урбанизация и ръста на индустрията, обуславят и голямата потребност от горива и химични продукти, получени на основа на нефта. Развитието на съвременните технологии и използването на качествено оборудване позволява да се подобри работата на нефтопреработващите инсталации, основната цел на които е да получат качествени продукти с минимални разходи на време и пари. През последните години се увеличава търсенето на нефт и то на т.н. „лек нефт“. Проблемът се състои в това, че нефт с такива качества в света се среща все по-рядко. В същото време запасите от „тежък нефт“ и тежки нефтени остатъчни фракции са сериозни и придобиват все по-голямо значение за запълване на разликата между търсенето и предлагането на суровини за горива за транспорта. Нещо повече, колебанията в цените на горивата и все по-строгите международни екологични стандарти насочват вниманието на изследователите към оползотворяването на тежките нефтени фракции, за да се намерят рентабилни начини за осигуряване на постоянни доставки на горива. Понастоящем повечето от половината от световните нефтени резерви са под формата на подлежащи на преработка тежки масла като мазут, тежък нефт, битуминозни пясъци, нефтени шисти и битум. Промяната в качеството на суровия нефт влияе и върху конфигурацията на нефтопреработвателните предприятия, като голяма част от тях се пренастройват за преработване на тежки суровини. Тези суровини се характеризират с високо съдържание на примеси като сяра, азот, метали и др. Добивите на дестилатни фракции от тях са ниски. Всичко това ги прави по-трудни за преработване в сравнение с леките видове нефт.

Увеличеното търсене на „леки дестилати“ е свързано с изискванията за производство на чисти горива, в които съдържанието на сяра е почти нула (10 ppm). Тези обстоятелства налагат на рафинериите и изследователските центрове, както и на производителите на катализатори да търсят възможности за адаптиране на настоящите технологии и проектирането на бъдещи такива по посока към преработване на тежките суровини. Съществуват различни промишлено достъпни технологии за тяхното преработване, които могат да се класифицират като термични и термокаталитична процеси на преобразуване. Те могат да протекат при повишена температура, с или без катализатор, с или без водород.

Въпреки големия напредък, постигнат при технологиите за преработка на тежки суровини, все още съществуват пропуски в знанията при охарактеризирането на тежките нефтени суровини, както и на влиянието на техните свойства върху термичните и термокаталитични процеси на превръщане, както в лабораторни така и в промишлени условия. Все още има неизяснени въпроси като например за стойността на молната маса на най-тежките и най-трудни за преработване компоненти от състава на нефта и тежките нефтени фракции – асфалтените. Според и група изследователи стойността на молната маса на асфалтените е  $750 \pm 250$  g/mol. В своята книга Oliver Mullins пише, че „най-кръвопролитните“ научни битки в сферата на изследването на тежките нефтени остатъци са именно тези, свързани със стойността на молната маса на асфалтените. Според Wiehe средната молна маса на асфалтените е 3000 g/mol, докато Speight твърди, че средната молна маса на асфалтените е  $2000 \pm 500$  g/mol. Strausz от своя страна нарича „връх на глупостта“ определянето на стойността на молната маса от  $750 \pm 250$  g/mol на асфалтените чрез спектрални методи. Той дори твърди, че асфаленовите фракции с най-високамолна маса имат стойност на молната маса  $> 17\,000$  g/mol. Всичко това е една илюстрация на сложността на изследвания обект – тежки нефтени фракции.

Благодарение на прогреса в инструменталните методи на анализ и в компютърните технологии са разработени методи, които позволяват симулиране на разпределението на свойствата на индивидуалните компоненти, изграждащи тежките нефтени фракции. Тези

методи след това се прилагат за анализ и моделиране на процесите на конверсия на тежки нефтени остатъци. За съжаление тези методи за моделиране не са намерили широко приложение в нефтопреработвателната практика, именно там където се преработват тежките нефтени фракции с различен състав и произход, поради факта, че рафинериите не разполагат със сложни инструментални методи за анализ и кадри с нужната висока квалификация за тяхното обслужване и интерпретиране на резултатите от анализите. Ето защо в настоящия дисертационен труд беше поставена за цел да се изследват възможностите за корелиране и моделиране свойствата на тежки нефтени остатъци от различен произход (географско разположение на източника на нефт и на получените от него тежки остатъчни фракции и различни процеси като висбрекинг и хидрокрекинг на гудрон H-Oil) чрез използване на методи за анализ, които са достъпни за всяка една рафинерия. За постигането на тази цел бяха формулирани за изпълнение следните задачи:

1. Да се охарактеризират голям на брой вакуумни остатъчни нефтени фракции от различен произход чрез използване на методи за анализ, налични в една рафинерия.
2. Да се определят параметрите на прецизността на метода за определяне на групов въглероден състав чрез използване на елуентна течна хроматография.
3. На базата на получената информация от анализите на големия брой вакуумни остатъчни нефтени фракции да се изведат корелации между различните свойства.
4. Да се изследват възможностите за симулиране разпределението на свойства на тежки нефтени остатъчни фракции по компоненти чрез използване на стохастични модели.

## **2. Изследване на връзката между свойствата на вакуумни остатъци от различен произход и техните фракции от деасфалтизати и асфалтени.**

Вакуумните остатъци са трудни за анализиране поради тяхната висока температура на топене и висок вискозитет. Затова, преди да бъде измерена плътността на вакуумните остатъци, последните са смесени в различни съотношения с тежък каталитичен газьол от каталитичен крекинг. Екстраполирането на стойностите на плътността на тежките вакуумни остатъци бе реализирано при нулево процентно съдържание на тежък каталитичен газьол.

Резултатите, представени в таблица 1 показват, значителна разлика в стойностите на плътността (измерена посредством пикнометър при 20°C и екстраполираната при нулево съдържание на тежък каталитичен газьол) на четири вакуумни остатъка – Томск (1.0641 и 1.0437 g/cm<sup>3</sup>), 35% Рас Гариб/10% Казахски/10% Киркук/45% Ребко (1.0580 и 1.0840 g/cm<sup>3</sup>), Казахски (1.0040 и 0.9700 g/cm<sup>3</sup>) и Орикс (1.0700 и 1.0870 g/cm<sup>3</sup>).

Критерии за оценка на точността на измерената стойност на плътността на вакуумните остатъци са зависимостите: плътност–съдържание на водород, съдържание на въглерод по Конрадсон–съдържание на водород и плътност–съдържание на въглерод по Конрадсон.

Установено бе, че коефициентът на корелация на зависимостта плътност–съдържание на водород има стойност 0.9893, а коефициентите на корелация на зависимостите съдържание на въглерод по Конрадсон–съдържание на водород и плътност–съдържание на въглерод по Конрадсон са съответно 0.9843 и 1.0000.

Таблица 1. Сравнение на плътността на вакуумни остатъци, измерена с пикнометър при 20°C и екстраполирана при нулево съдържание на ТКГ от КК.

<i>Вакуумен остатък</i>	<i>Плътност измерена с пикнометър, g/cm<sup>3</sup></i>	<i>Екстраполирана плътност при нулево съдържание на ТКГ, g/cm<sup>3</sup></i>
Томск	1.0641	1.0437
ВО 35% Рас Гариб /10%Казахски /10%Киркук /45%Ребко	1.0580	1.0840
Ребко	1.0040	1.0070
Каспийски	0.9805	0.9840
Казахски	1.0040	0.9700
Орикс	1.0700	1.0870

С помощта на експериментални данни са съставени корелационни матрици, показващи връзката между свойствата на вакуумните остатъци и деасфалтизатите. Корелационната матрица представлява таблица, позволяваща да бъде изследвана степента на зависимост между няколко променливи. Това се постига с помощта на корелационни коефициенти, които могат да приемат стойности от  $-1$  до  $+1$ .

Когато корелационният коефициент има отрицателна стойност, зависимостта между изследваните променливи е обратна (разнопосочна) – увеличаване на стойностите на едната променлива води до намаляване на стойностите на другата. Обратно, когато корелационният коефициент има положителна стойност, зависимостта между променливите е права (еднопосочна) – увеличаване/намаляване на стойностите на едната променлива води до нарастване/понижаване стойностите на другата.

Колкото стойността на корелационния коефициент е по-близка до  $-1$  до  $+1$ , толкова връзката между изследваните променливи е по-силна. Обратно, колкото стойността на корелационния коефициент е по-близко до нула, толкова връзката е по-слаба. Известно е, че когато коефициентът на корелация е по-нисък от  $0,75$  връзката между изследваните променливи е статистически незначима. Ако коефициентът на корелация е над  $0,75$ , то връзката е статистически значима. Стойности за коефициента на корелация между  $0,75$  и  $0,85$  означават статистически значима слаба връзка. Стойности за коефициента на корелация между  $0,85$  и  $0,95$  означават статистически значима средна връзка. Стойности за коефициента на корелация над  $0,95$  означават статистически значима силна връзка.

Корелационните матрици са представени в таблици 2 и 3.

От данните в табл. 2 се вижда, че стойността на плътността силно зависи от съдържание на водород ( $R^2 = -0.97$ ), въглерод по Конрадсон ( $R^2 = 0.92$ ), наситени въглеводороди ( $R^2 = -0.83$ ),  $C_7$ -асфалтени ( $R^2 = 0.89$ ) и  $C_5$ -асфалтени ( $R^2 = 0.88$ ). Освен това, статистически значима връзка е наблюдавана между стойността на плътността и вискозитета ( $R^2 = 0.77$ ), отношението  $H/C$  ( $R^2 = -0.93$ ) и характеризирация фактор ( $K_w$ ) на вакуумните остатъци ( $R^2 = -0.78$ ). Установено бе, че съдържанието на въглерод по Конрадсон на вакуумните остатъци зависи от съдържанието на: водород ( $R^2 = -0.94$ ), наситени въглеводороди ( $R^2 = -0.79$ ),  $C_7$ -асфалтени ( $R^2 = 0.89$ ),  $C_5$ -асфалтени ( $R^2 = 0.90$ ). Статистически значима връзка съществува между съдържанието на въглерод по Конрадсон и отношението  $H/C$  ( $R^2 = -0.94$ ) и ASTM D-5236 10% ( $R^2 = 0.75$ ).

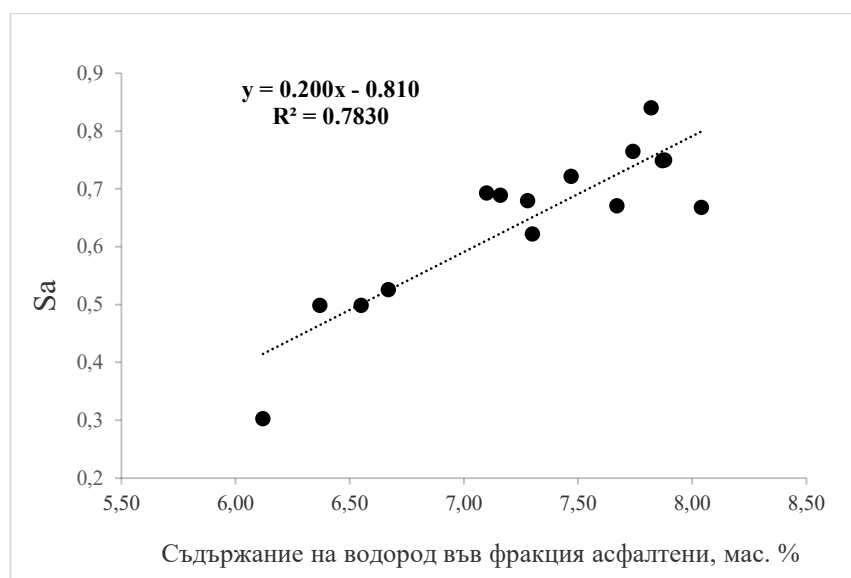
Условният вискозитет измерен при 120°C се изменя правопрпорционално с динамичния вискозитет на сместа от 70% вакуумен остатък/30% тежък каталитичен газбол, измерен при 80°C ( $R^2 = 0.97$ ). Специфичният вискозитет зависи още от съдържанието на C<sub>7</sub>-асфалтени ( $R^2 = 0.78$ ), ванадий ( $R^2 = 0.87$ ), никел ( $R = 0.85$ ), както и от дестилационните характеристики на вакуумните остатъци, получени съгласно ASTM D-5236 и модела за разпределение на Riazi ( $R^2 = 0.86$  за T<sub>10</sub> и  $R^2 = 0.78$  за T<sub>99</sub>).

Съдържанието на водород във вакуумните остатъци има статистически значима връзка със съдържанието на наситени въглеводороди ( $R^2 = 0.83$ ), C<sub>7</sub>-асфалтени ( $R^2 = 0.83$ ), C<sub>5</sub>-асфалтени ( $R^2 = 0.75$ ), никел ( $R^2 = 0.91$ ) и Kw ( $R^2 = 0.75$ ). Индексът на колоидна стабилност на вакуумните остатъци има статистически значима връзка със способността на асфалтените да се разтварят ( $R^2 = 0.88$ ). Това да означава, че колоидната стабилност на тежките вакуумни остатъци зависи главно от разтворимостта на съдържащите се в тях асфалтени.

Съдържанието на наситени въглеводороди във вакуумните остатъци зависи основно от съдържанието на C<sub>5</sub>-асфалтени ( $R^2 = 0.95$ ), никел ( $R^2 = 0.84$ ), T<sub>10</sub> ( $R^2 = 0.87$ ), T<sub>30</sub> ( $R^2 = 0.85$ ), T<sub>50</sub> ( $R^2 = 0.81$ ) и T<sub>70</sub> ( $R^2 = 0.76$ ). Тези данни показват, че колкото по-високо кипящи са вакуумни остатъци, толкова по-високо ще бъде съдържанието на асфалтени в тях. Така, може да бъде направено предположението, че най-висока концентрация на асфалтени има в по-високо кипящи фракции на вакуумните остатъци.

Данните в таблица 3 показват, че плътността на деасфалтизатите има статистически значима връзка със съдържанието на водород ( $R^2 = -0.95$ ), въглерод по Конрадсон ( $R^2 = 0.84$ ); и отношението Н/С ( $R^2 = -0.94$ ). Съдържанието на въглерод по Конрадсон в деасфалтизатите има статистически значима връзка със съдържанието на водород ( $R^2 = -0.93$ ), сярата ( $R^2 = 0.77$ ) и отношението Н/С ( $R^2 = -0.90$ ).

На 15 асфалтенови фракции са определени елементния състав, плътността и съдържанието на въглерод по Конрадсон (Табл. 4). Данните показват, че съдържанието на С, Н, N и S варира съответно в границите 81.2–90.4%, 6.12–8.04%, 0.67–1.87% и 1.9–11.62%. Отношението Н/С варира от 0.81 до 1.17. Въз основа на данните, представени в таблица 4 е представена графична зависимост на разтворимостта на асфалтените като функция от съдържанието на водород (фиг. 1).



Фиг. 1. Зависимост на разтворимостта на асфалтените от съдържащия се в тях водород

Фигури 2 и 3 илюстрират графичният вид на някои зависимости между свойствата на тежките нефтени остатъци.

Табл. 2. Корелационна матрица на свойствата на изучаваните вакуумни остатъци.

СВОЙСТВА	$d_r^{20}$	CCR, %	$\eta, ^\circ E$	$\mu, cP$	Съд. на H, мас. %	Съд. на C, мас. %	Съд. на N, мас. %	H/C	S-Value	Sa	So	S, %	Нас., %	Аро., %	Смоли., %	C <sub>7</sub> асф.,%	C <sub>5</sub> асф.,%	V, mg/kg	Ni, mg/kg	HK, °C	0.10%	0.30 %	0.50 %	0.70%	0.90 %	0.95 %	0.99 %	Kw	MM	СИ	
$d_r^{20}$	1.00																														
CCR, %	0.92	1.00																													
$\eta, ^\circ E$	0.66	0.59	1.00																												
$\mu, cP$	0.77	0.67	0.97	1.00																											
Съд. на H, мас. %	-0.97	-0.94	-0.59	-0.71	1.00																										
Съд. на C, мас. %	-0.65	-0.53	-0.66	-0.74	0.65	1.00																									
Съд. на N, мас. %	0.55	0.57	0.54	0.57	-0.49	-0.12	1.00																								
H/C	-0.93	-0.94	-0.48	-0.60	0.96	0.42	-0.54	1.00																							
S-Value	-0.28	-0.39	0.05	0.19	0.47	0.06	-0.31	0.53	1.00																						
Sa	-0.41	-0.55	-0.12	-0.06	0.55	0.12	-0.40	0.62	0.88	1.00																					
So	0.37	0.30	0.31	0.38	-0.29	-0.11	0.37	-0.31	0.30	0.14	1.00																				
S, %	0.69	0.64	0.64	0.81	-0.71	-0.77	0.13	-0.58	0.14	0.00	0.28	1.00																			
Нас., %	-0.83	-0.79	-0.57	-0.67	0.87	0.58	-0.58	0.83	0.23	0.26	-0.7	-0.6	1.00																		
Аро., %	0.06	-0.02	-0.09	0.00	-0.07	-0.06	-0.06	-0.06	0.22	0.26	0.62	0.19	-0.46	1.00																	
Смоли., %	-0.16	-0.16	-0.33	-0.38	0.24	0.28	-0.37	0.19	-0.02	0.03	0.22	-0.3	-0.12	0.10	1.00																
C <sub>7</sub> асф.,%	0.89	0.89	0.78	0.83	-0.86	-0.59	0.68	-0.81	-0.36	-0.46	0.17	0.58	-0.68	-0.25	-0.32	1.00															
C <sub>5</sub> асф.,%	0.88	0.90	0.69	0.75	-0.85	-0.74	0.73	-0.77	-0.32	-0.52	0.52	0.48	-0.85	0.35	-0.32	0.95	1.00														
V, mg/kg	0.46	0.44	0.87	0.80	-0.38	-0.47	0.65	-0.30	0.11	-0.14	0.30	0.40	-0.40	-0.11	-0.33	0.66	0.64	1.00													
Ni, mg/kg	0.70	0.63	0.85	0.91	-0.60	-0.64	0.74	-0.52	0.06	-0.23	0.25	0.59	-0.53	-0.16	-0.33	0.84	0.76	0.74	1.00												
HK, °C	0.29	0.31	0.54	0.58	-0.36	-0.47	0.12	-0.27	0.12	-0.25	0.10	0.50	-0.17	-0.19	-0.37	0.41	0.36	0.45	0.43	1.00											
0.10%	0.70	0.75	0.86	0.88	-0.68	-0.48	0.65	-0.66	-0.13	-0.56	0.17	0.67	-0.51	-0.34	-0.49	0.87	0.66	0.78	0.79	0.59	1.00										
0.30%	0.68	0.73	0.86	0.88	-0.65	-0.47	0.63	-0.63	-0.11	-0.53	0.18	0.68	-0.49	-0.33	-0.49	0.85	0.62	0.76	0.78	0.55	0.99	1.00									
0.50%	0.64	0.70	0.86	0.87	-0.61	-0.47	0.58	-0.58	-0.06	-0.49	0.18	0.69	-0.46	-0.32	-0.48	0.81	0.56	0.72	0.75	0.56	0.98	1.00	1.00								
0.70%	0.60	0.65	0.85	0.86	-0.57	-0.47	0.51	-0.53	-0.01	-0.43	0.18	0.70	-0.42	-0.31	-0.48	0.76	0.50	0.68	0.72	0.58	0.96	0.98	0.99	1.00							
0.90%	0.54	0.58	0.82	0.82	-0.50	-0.46	0.40	-0.46	0.04	-0.37	0.17	0.71	-0.36	-0.29	-0.47	0.69	0.42	0.61	0.67	0.59	0.91	0.94	0.97	0.99	1.00						
0.95%	0.52	0.56	0.80	0.80	-0.48	-0.46	0.37	-0.43	0.06	-0.34	0.16	0.71	-0.34	-0.28	-0.46	0.67	0.39	0.59	0.65	0.59	0.90	0.93	0.96	0.98	1.00	1.00					
0.99%	0.50	0.54	0.78	0.79	-0.47	-0.47	0.31	-0.41	0.07	-0.32	0.16	0.71	-0.33	-0.27	-0.46	0.64	0.37	0.55	0.63	0.59	0.87	0.90	0.94	0.97	0.99	1.00	1.00				
Kw	-0.78	-0.66	-0.26	-0.35	0.75	0.55	-0.21	0.72	0.51	0.45	-0.4	-0.4	0.72	-0.22	-0.03	-0.55	-0.64	-0.12	-0.36	0.05	-0.17	-0.14	-0.10	-0.10	-0.05	0.01	0.03	0.03	1.00		
MM	0.58	0.60	0.81	0.75	-0.57	-0.36	0.22	-0.57	-0.16	-0.42	0.0	0.6	-0.32	-0.34	-0.42	0.70	-0.17	0.33	0.49	0.47	0.89	0.92	0.94	0.95	0.94	0.93	0.92	-0.10	1.00		
СИ	0.01	0.06	0.21	0.17	-0.03	-0.01	0.21	-0.04	-0.18	-0.22	-0.6	0.0	0.45	-0.88	-0.54	0.34	-0.13	0.25	0.27	0.32	0.50	0.49	0.48	0.46	0.44	0.43	0.41	0.20	0.48	1.00	

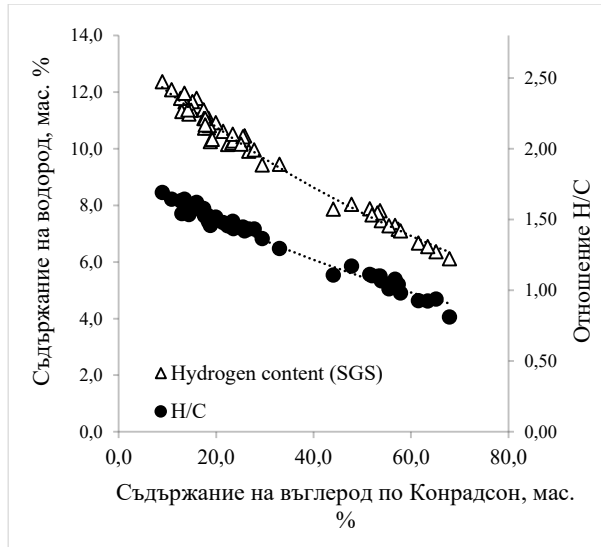


Таблица 3. Корелационна матрица на свойствата на изучаваните деасфалтизати.

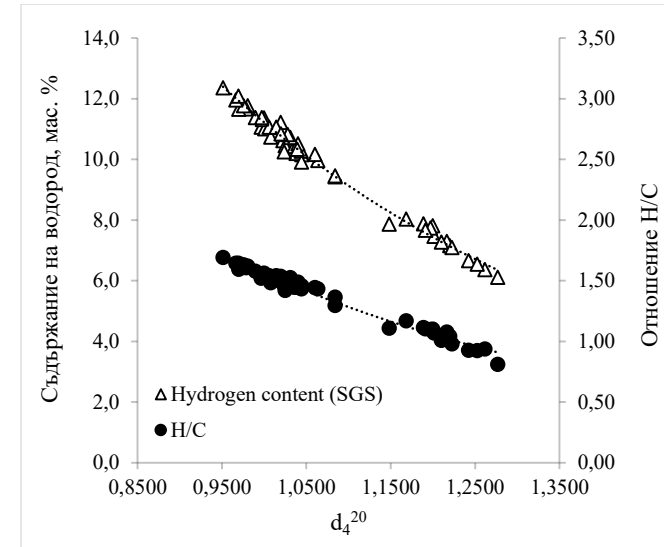
СВОЙСТВА	$d_4^{20}$	Кокс по Конрадсон, %	$\mu, cP$	Съд. на Н, мас. %	Съд. на С мас. %	Съд. на N, мас. %	Съотношение H/C	Сяра, %	Нас., %	Аро., %	Смоли., %	V, mg/kg	Ni, mg/kg
$d_4^{20}$	1												
Кокс по Конрадсон, %	0.84	1.00											
$\mu, cP$	0.31	0.69	1.00										
Съд. на Н, мас. %	-0.95	-0.93	-0.72	1.00									
Съд. на С мас. %	-0.75	-0.78	-0.56	0.84	1.00								
Съд. на N, мас. %	-0.17	-0.10	0.26	0.17	0.56	1.00							
Съотношение H/C	-0.94	-0.90	-0.73	0.98	0.70	0.01	1.00						
Сяра, %	0.59	0.77	0.65	-0.86	-0.97	-0.45	-0.75	1.00					
Нас., %	-0.63	-0.67	-0.04	0.72	0.35	-0.25	0.80	-0.31	1.00				
Аро., %	0.64	0.68	0.11	-0.77	-0.49	0.10	-0.81	0.38	-0.91	1.00			
Смоли., %	0.08	-0.07	-0.14	0.08	0.38	0.42	-0.03	-0.13	-0.37	-0.05	1.00		
V, mg/kg	0.27	0.56	0.63	-0.46	-0.41	0.03	-0.43	0.56	-0.24	0.33	-0.19	1.00	
Ni, mg/kg	-0.03	0.26	0.46	-0.19	-0.08	0.25	-0.21	0.39	-0.09	0.18	-0.22	0.82	1.00

Таблица 4. Физикохимични свойства на асфалтенови фракции.

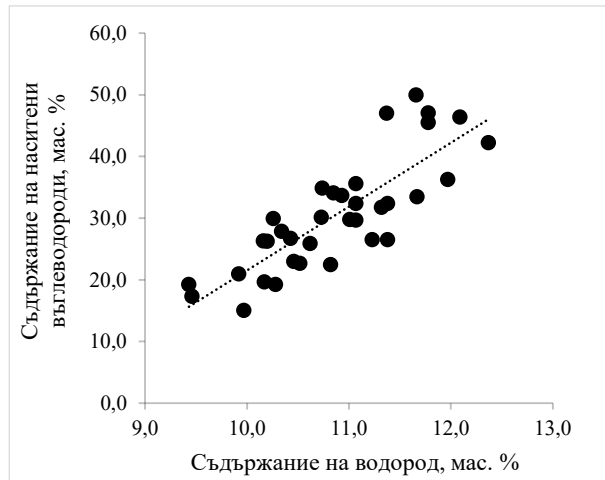
<i>Асфалтени</i>	<i>H, % мас.</i>	<i>C, % мас.</i>	<i>N, % мас.</i>	<i>S, % мас.</i>	<i>H/C</i>	<i>CCR, % мас.</i>	<i>d<sub>4</sub><sup>20</sup></i>
Киркук	7.16	82.31	0.73	10.22	10.22	57.3	1.220
Орикс	7.30	81.22	0.74	11.62	11.62	56.7	1.216
50% Ребко / 50%Тежък каспийски	7.88	84.86	1.32	5.62	5.62	51.5	1.189
Боскан 07.10.14	8.04	82.36	1.67	7.75	7.75	47.8	1.168
Казахски 05.15	7.82	85.11	1.13	2.90	2.90	53.6	1.200
Висбрекинг остатък 540+ 19.05.15	6.37	81.48	1.60	5.96	5.96	65.1	1.262
Арабски среден	7.47	83.84	0.67	8.26	8.26	53.9	1.201
Тежък каспийски	7.74	84.51	1.32	5.60	5.60	53.1	1.197
Томск	7.28	86.40	1.23	4.77	4.77	55.5	1.210
Н-Oil нереагирала суровина	6.12	90.41	1.36	1.90	1.90	67.9	1.277
Ребко висбрекинг остатък	6.67	86.20	1.76	4.48	4.48	61.5	1.242
Ребко вакуумен остатък	7.87	85.10	1.44	5.14	5.14	44.0	1.148
VBR 35% Рас гариб + 10% Киркук + 10% Казахски + 45% Ребко	6.55	84.95	1.87	6.38	6.38	63.4	1.252
Рас гариб	7.67	83.34	1.83	7.27	7.27	52.0	1.191
Ел бори	7.10	86.82	1.16	5.21	5.21	57.8	1.222



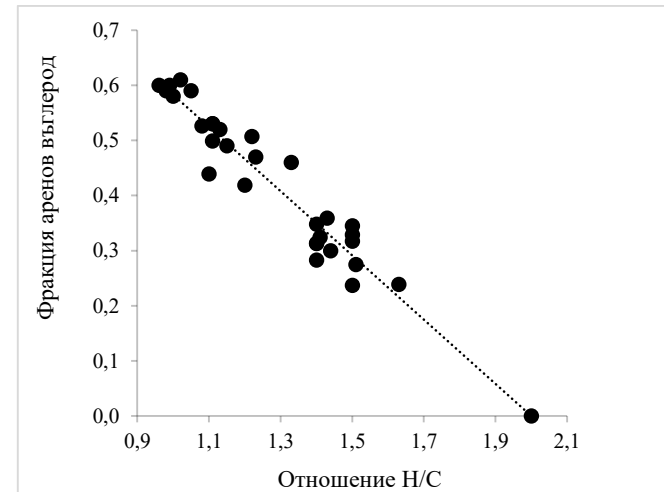
Графично представяна на уравнения 43 и 44



Графично представяна на уравнения 45-46

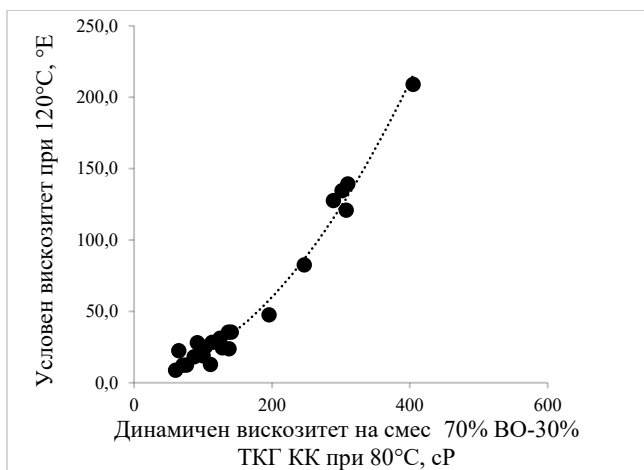


Графично представяна на уравнение 48

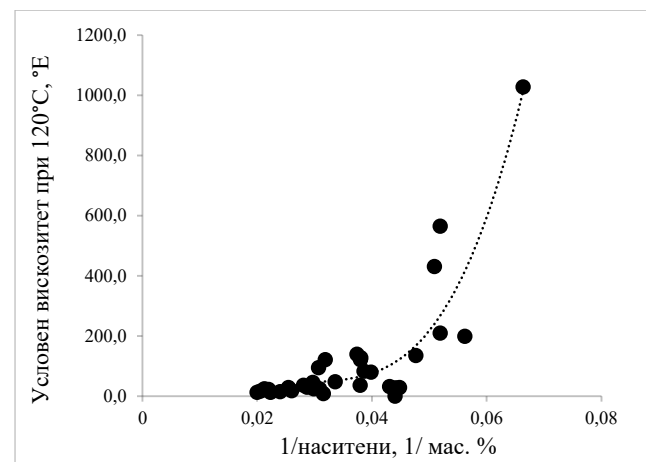


Графично представяна на уравнение 58

Фиг. 2. Графична илюстрация на уравнения 43-46, 48, 58



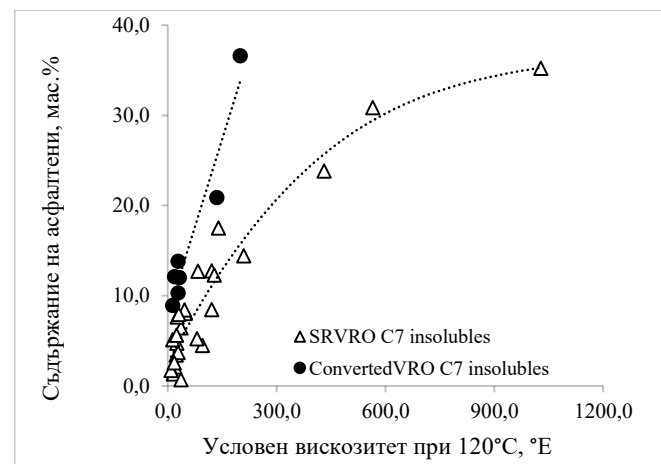
Графично представяна на уравнение 55



Графично представяна на уравнение 53



Графично представяна на уравнение 54



Графично представяна на уравнения 51 и 52

Фиг. 3. Графична илюстрация на уравнения 51-55

Данните, получени от високотемпературна симулантна дестилация и плътност на четирите изследвани вакуумни остатъка и техните деасфалтизати са използвани за изчисляване молната маса на вакуумните остатъци. Молната маса на асфалтеновата фракция е определена от уравнението за молния баланс.

$$MW_{Asphaltene} = \frac{\% \text{ wt. Asphaltene}}{\frac{\% \text{ wt. DAO}}{MW_{VRO}} + \frac{\% \text{ wt. DAO}}{MW_{DAO}} + \frac{\% \text{ wt. Asphaltene}}{MW_{VRO}}} \quad (1)$$

където,  $MW_{Asphaltene}$  – средна молна маса на асфалтените (g/mol), мас. % Asphaltene – съдържание на асфалтени във вакуумните остатъци от вакуумни остатъци (мас. %), мас. % DAO – съдържание на малтеновата фракция във вакуумните остатъци от вакуумните остатъци (мас. %),  $MW_{DAO}$  – средна молна маса на малтеновата фракция, пресметната чрез уравнението на Goosens (g/mol),  $MW_{VRO}$  – средна молна маса на вакуумни остатъци, пресметната чрез корелацията на Goosens (g/mol).

Установено е, че съдържанието на асфалтени в четирите вакуумни остатъка варира граници от 8 до 36.6%. В таблица 5 са представени данни за високотемпературната симулантна дестилация и изчисленията чрез уравнението на Goosens молна маса и асфалтени за четирите вакуумни остатъка и техните деасфалтизати.

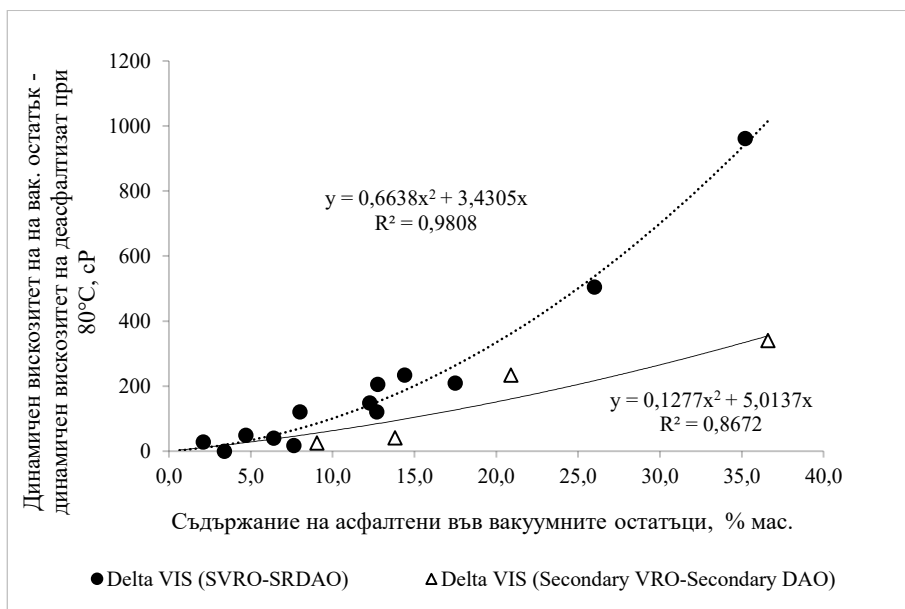
Резултатите показват, че четирите вакуумни остатъка и техните асфалтенови и малтенови фракции имат близка молна маса. Интервала, в който се изменят молекулните маси на вакуумните остатъци и техните фракции е следният: вакуумен остатък – от 702 до 752 g/mol; малтенова фракция – от 708 до 758 g/mol и асфалтенова фракция – от 664 до 786 g/mol. Тези данни предполагат, че асфалтените не са съединенията с най-висока молна маса. Този извод е в съответствие с работата на Mullins и др., които показват, че молната маса на асфалтените е около 750 g/mol.

Трябва да се отбележи, че в настоящата работа не е извършено измерване на молекулните маси на изследваните вакуумни остатъци. Въпреки това, данните за симулантна дестилация показват известна разлика в дестилационните характеристики на вакуумните остатъци и на деасфалтизатите ако в асфалтеновата фракция се съдържат по-висококипящи компоненти. Luo и др. изследват дестилационните характеристики на тежки нефтени остатъци и техните C<sub>3</sub>-, C<sub>5</sub>-, C<sub>7</sub>-малтени и установяват, че T<sub>50</sub> (получена от симулантна дестилация) намалява в реда: тежки нефтени остатъци > C<sub>7</sub>-малтени ≥ C<sub>5</sub>-малтени ≥ C<sub>3</sub>-малтени. Това предполага, че асфалтеновата фракция в тежките нефтени остатъци съдържа висококипящи компоненти, чието отстраняване е свързано с намаляване на температурата на кипене при 50°C. Сравняването на данните, получени от нас за симулантна дестилация на вакуумни остатъци и тези, получени от Luo и др. показва, че асфалтените в различните тежки нефтени остатъци могат да имат различни дестилационни характеристики. Това вероятно е причината за отсъствие на разлика между дестилационните характеристики на четирите вакуумни остатъка и получените от тях деасфалтизати, дори и след премахване на асфалтеновата фракция (36.6%) от 35% Рас гариб/10% Казахски/10% Киркук/45% Ребко.

Данните получени от нас, подкрепят твърдението на Mullins и др., че молна маса на асфалтеновата фракция е 750 ± 250 g/mol. Обхвата на молната маса на асфалтеновата фракция на вакуумните остатъци е обект на усилена дискусия. В подкрепа на това, наши изследвания също показваха противоречиви стойности за молна маса на асфалтените. От една страна, основавайки се на данни от стандарт ASTM D-5236 (физична дестилация) за изследваните атмосферни остатъци и модела на Riazi предполагаме, че асфалтените вероятно се концентрират във висококипящите фракции на вакуумните остатъци. От друга страна, въз основа на стандарт ASTM D-7169 (симулантна дестилация) и зависимостта на Goosen е установено, че молна маса на асфалтените е 750 ± 250 g/mole.

Ако асфалтените се концентрират във висококипящите фракции на вакуумните остатъци, трябва да се очаква молна маса на асфалтените да бъде по-висока от тази на другите компоненти. Това твърдение е потвърдено от резултатите на McKenna и съвт., които с помощта на резонансна мас-спектроскопия с Фурие преобразование показват, че  $C_7$ -асфалтените и  $C_7$ -малтените, получени от фракция, кипяща над  $593^\circ\text{C}$  имат разпределение на молната маса в интервала  $200\text{--}2800\text{ m/z}$  –  $1200\text{m/z}$  за асфалтени и  $750\text{m/z}$  за малтени. Тези данни показват, че асфалтените имат по-висока средна молна маса ( $1200\text{ g/mol}$ ) от тази на малтените.

Данните за симулантна дестилация, обаче не показват разлики в дестилационните характеристики на четирите вакуумни остатъка, имащи различно съдържание на асфалтени и деасфалтизати. С цел да бъде оценено влиянието на асфалтените върху динамичния вискозитет при  $80^\circ\text{C}$ , някои от изследваните вакуумни остатъци са деасфалтизирани с н-хептан. От получения деасфалтизат е приготвена моделна смес, съдържаща 70% деасфалтизат/30% тежък каталитичен газьол. Така, разликата между динамичния вискозитет на смесите 70% вакуумен остатък/30 % тежък каталитичен газьол и 70% деасфалтизат/30% тежък каталитичен газьол е сравнена със съдържанието на асфалтени във вакуумните остатъци с цел да бъде елиминирано влиянието на вискозитета на малтеновата фракция върху общия вискозитет на вакуумните остатъци. На фигура 4 е представено влиянието на количеството асфалтени върху вискозитета на вакуумните остатъци.



Фиг. 4. Влияние на асфалтените върху вискозитета на вакуумните остатъци

Тези данни показват, че вискозитетът на вакуумните остатъци се повишава с нарастване съдържанието на асфалтени във вакуумните остатъци, получени при първична и вторична преработка и може да бъде описан от полином от втора степен. Тази зависимост е в съответствие с резултатите докладвани от Luo и Gu, които показват, че количеството на асфалтените е основният фактор, влияещ върху вискозитета на тежките нефтени остатъци. Въпреки това, вторичните вакуумни остатъци проявяват по-слаба зависимост от вискозитета на тежките нефтени остатъци, който се повишава с увеличаване съдържанието на асфалтени (фиг. 4). Тази по-слаба зависимост, може да бъде резултат от по-ниска молна маса на конвертиралите асфалтените или в резултат от различна химична структура в сравнение с тази на асфалтените получени, при първична преработка.

Таблица 5. Данни за високотемпературната симулантна дестилация и пресметнатите чрез корелацията на Goosens молна маса и асфалтени за четирите вакуумни остатъци и техните деасфалтизати.

<i>Вакуумни остатъци</i>	<i>Рас гариб вакуумен остатък</i>	<i>Рас гариб деасфалтизат</i>	<i>VBR 35% Рас гариб + 10% Киркук + 10% Казахски + 45% Ребко вакуумен остатък</i>	<i>VBR 35% Рас гариб + 10% Киркук + 10% Казахски + 45% Ребко деасфалтизат</i>	<i>Боскан вакуумен остатък</i>	<i>Боскан деасфалтизат</i>	<i>Ребко вакуумен остатък</i>	<i>Ребко деасфалтизат</i>	<i>Киркук вакуумен остатък</i>	<i>Киркук деасфалтизат</i>
Фракция, % мас.	Температура на кипене°C									
0.05	505	505	393	475	494	495	518	512	495	497
5	541	540	523	529	541	526	550	548	530	533
10	558	557	549	551	564	549	565	563	545	549
30	606	601	602	599	615	606	604	599	590	591
50	640	636	637	633	644	641	636	633	630	629
70	670	666	668	664	671	672	668	666	665	662
90	710	713	711	708	713	715	712	712	713	710
95	760	744	750	741	757	762	754	756	762	748
99.5	937	924	931	914	938	932	933	934	937	930
Молна маса на вакуумните остатъци и деасфалтизатите.	727	730	700	711	739	758	755	752	702	708
Асфалтени, % мас.	26	-	36.6	-	35.2	-	8	-	13.8	-
Деасфалтизати, % мас.	74	-	63.4	-	64.8	-	92	-	87.2	-
Молна маса на асфалтени	718	-	682	-	707	-	786	-	664	-

Доказано е, че с помощта на рентгеноструктурен анализ, че по време на термично превръщане на три различни вакуумни остатъка диаметърът на клъстерите на асфаленовата молекула намалява тъй като силата на крекиране се увеличава. Намалението на клъстерния диаметър се дължи на загубата на алифатен въглерод в страничните вериги, както и намаляване на броя на ареновите слоеве в структурата.

Таблица 6. Данни за вискозитет, плътност и дестилационни характеристики на суровина и неконвертирал продукт от инсталация Каталитичен крекинг.

Фракция, мас. %	Суровина за инстал. КК	Остатък (шлам) от инстал. КК
Начало на кипене	290	224
5	352	307
10	376	327
20	395	353
30	412	370
40	427	386
50	442	401
60	456	416
70	471	434
80	489	453
90	512	480
95	533	501
99.5	571	542
Плътност	0.8996	1.0826
Кинематичен вискозитет при 80°C, mm <sup>2</sup> /s	14.8	28.5
Групов състав:		
наситени, % мас.	14.3	55.7
аренови, % мас.	82.4	43.5
смоли, % мас.	1.6	0.9
асфалтени, % мас.	1.72	0
Молна маса (изчислена с корелация на Goosens), g/mol	368	261
Съдържание на Н, % мас.	13.2	7.7

Имайки предвид, че висбрекинга и хидрокрекинга са термични процеси, промените, които настъпват в макроструктурата на асфаленовата молекулата могат да бъдат причина за по-слабата зависимост на вискозитета на превърнатите вакуумни остатъци от съдържанието на асфалтени. Както се вижда от данните в таблица 3 вискозитетът на получените деасфалтизатите зависи най-вече от съдържанието на водород и отношение



H/C. Колкото по-високо е съдържанието на водород (отношение H/C), толкова по-нисък ще бъде вискозитетът на вакуумните остатъци. Това се потвърждава и от изведеното в настоящата работа уравнение (53), което показва, че колкото по-високото е съдържанието на наситени въглеводороди (по-ниско съдържание на аренови структури), толкова по-нисък е вискозитет на тежките нефтени остатъци.

В таблица 6 са представени данни за вискозитет, плътност и дестилационни характеристики на суровина за инсталация „Каталитичен Крекинг“ (хидроочистен вакуумен газьол) и остатък (шлам) от инсталация „Каталитичен Крекинг“, намираща се на територията на „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД. Съдържанието на наситени въглеводороди в тези два вакуумни газьола се различава значително: 55.7% за шлама и 14.3% за хидроочистения вакуумен газьол. Молната маса пресметната, чрез корелацията на Goosens е 369 g/mol за хидроочистения вакуумен газьол и 261 g/mol за шлама. Вискозитетът на хидроочистения вакуумен газьол е 14.8 mm<sup>2</sup>/s, на шлама е 25.5 mm<sup>2</sup>/s. Тези данни отново потвърждават, че колкото по-високо е съдържанието на водород, толкова по-нисък ще бъде вискозитета на тежките нефтени остатъци. Независимо от по-ниската молна маса (на шлама), по-високо съдържание на аренови структури в шлама води до почти два пъти по-висок вискозитет в сравнение с вискозитета на хидроочистения вакуумен газьол. Следователно, най-голямо влияние върху вискозитета на тежките нефтени остатъци оказва съдържанието на асфалтени (фракция, притежаваща най-висока степен на ароматност), а не съдържанието на малтени (наситени, аренови и смоли). Това не означава, че асфалтеновата фракцията е тази с най-висока молна маса в тежките нефтени остатъци.

### **3. Изследване на прецизността на метода за определяне на групов въглеводороден състав (НАСА) на вакуумни остатъци от различен произход.**

Съществено място в нефтопреработването заемат адсорбционните процеси за разделяне на нефтени фракции. Методологията за разделяне и определяне на групите въглеводородни фракции в тежките нефтени остатъци се основава на два стандарта – ASTM D 2007 и ASTM D 2549. Първият от тях използва глинести материали (бентонит, монтморилонит), а вторият – силикагел. Стандарт ASTM D 2007 класифицира нефтени проби с начална температура на кипене  $\geq 260^{\circ}\text{C}$  в четири групи въглеводороди –, аренови въглеводороди, наситени въглеводороди, смоли и асфалтени. Разделянето и определянето на характерни аренови и неаренови фракции от въглеводородни смеси, кипящи в интервала  $232\text{--}538^{\circ}\text{C}$  се извършва съгласно процедура, описана в стандарт ASTM D 2549. От споменатите по-горе стандарти, само ASTM D 2007 е приложим за НАСА анализ на типични тежки нефтени остатъци, съдържащи значително количество компоненти с температура на кипене  $> 538^{\circ}\text{C}$ . Недостатък на стандарт ASTM D 2007 е отсъствието на данни за точността на определяне на различни НАСА фракции по отношение на съдържанието на асфалтени.

За определяне възпроизводимостта на НАСА анализа (разделяне на фракции: наситени въглеводороди, аренови въглеводороди, смоли и асфалтени) са изследвани четири вакуумни остатъка, получени при първична преработка и такива, получени от процеса хидрокрекинг (инсталация „H-Oil“). Анализът за разделяне на фракции наситени въглеводороди, аренови въглеводороди, смоли и асфалтени, четирикратно за всеки един от четирите вакуумни остатъка е извършен с помощта на течна адсорбционна хромаграфия върху силикагел (табл. 7).

С помощта на уравнения (2) – (4) и резултатите от табл. 7 са изчислени стандартните отклонения (SD) и доверителните интервали (CL).

$$SD = \pm \sqrt{\sum_i^n \frac{(x_i - x_{mean})^2}{df}} \quad (2)$$

където, SD – стандартно отклонение,  $x_i$  –  $i$ -то измерване на наситени, аренови, смоли и асфалтени, мас. %, df – степен на свобода.

$$df = n - a \quad (3)$$

$n$  = брой измервания (в настоящата работа  $n = 16$ )

$a$  = брой изчислени параметри (в настоящата работа изчислените параметри са четири)

$$CL = \frac{SD \cdot t}{\sqrt{n}} \quad (4)$$

$t$  =  $t$ -value от  $t$ -разпределението при вероятност от 95%.

Таблица 7. Данни за НАСА състав на четири различни вакуумни остатъка, всеки един измерен по четири пъти.

Вакуумни остатъци	Експ., №	НАСА, % мас.			
		Наситени	Аренови	Смоли	Асфалтени
Вал да гри	1	25.1	61	8.8	5.2
	2	26.7	59.7	8.7	4.9
	3	27.1	58.8	9	5.1
	4	27.2	59.5	8.3	4.9
Средно за Вал да гри		26.5	59.7	8.7	5
Казахски	5	48.6	40.9	8	2.6
	6	47.1	40	10	2.9
	7	49.3	38	10.1	2.7
	8	48.9	38.3	9.8	3
Средно за Казахски		48.5	39.3	9.5	2.8
Каспийски тежък	9	32	50	9.6	8.5
	10	32	49.8	9.7	8.6
	11	32.6	49	9.9	8.5
	12	32.1	48.5	10.3	9.1
Средно за Каспийски тежък		32.2	49.3	9.9	8.7
Н-Oil неконвертирал вак. остатък	13	62.5	31.6	3.7	2.3
	14	62.3	30.6	3.7	3.4
	15	62.9	30.5	3.5	3.1
	16	64	28.8	3.9	3.4
Средно за Н-Oil неконвертирал вак. остатък		62.9	30.4	3.7	3

В Табл. 8 са представени статистическите параметри SD, 2SD и CL, изчислени с помощта на уравнения (41) и (2) – (4).

Таблица 8. Стандартно отклонение (SD), два пъти стандартно отклонение (2SD), доверителни интервали (CL) пресметнати по уравнения 41, 2 – 4 и възпроизводимост според ASTM D 2007.

Въглеродородна група	<i>SD</i>	<i>2SD</i>	<i>CL</i>	<i>2SD/CL</i>	<i>Възпроизводимост според ASTM D-2007</i>
Наситени, % мас.	0.8	1.6	1.8	1,1	2.1
Аренови, % мас.	1.1	2.1	2.4	1,1	2.3
Смоли, % мас.	0.6	1.1	1.2	1,1	1.2
Асфалтени,% мас.	0.3	0.6	0.7	1,1	–

Известно е, че стойността на 2SD може да бъде използвана като критерий за възпроизводимостта на НАСА анализа. Установено е, че когато броят на измерванията е < 60, отношението между стойностите на 2SD и CL е близко до единица (табл. 8). Следователно, стойността на доверителния интервал може да бъде приета като критерий за възпроизводимост на изучавания НАСА анализ. Табл. 8 съдържа данни за възпроизводимостта според стандарт ASTM D 2007, приложен за нефтени проби, несъдържащи асфалтени. Тези данни показват, че ASTM D 2007 и методът, приложен в настоящия дисертационен труд имат сходна възпроизводимост.

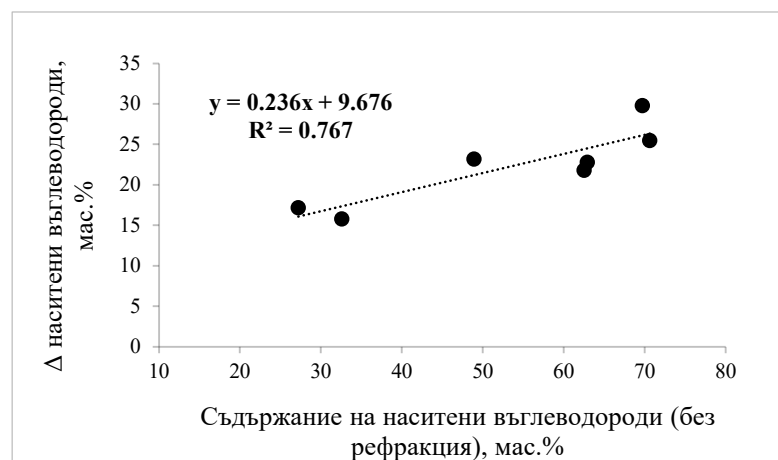
За да се определи точността при разделяне на фракциите наситени и аренови въглеродороди, фракциите са изследвани с помощта на рефракция ( $n_d^{20}$ ). Последната е приложима в температурния интервал 0–70°C при анализ на прозрачни и/или леко оцветени течности, имащи показател на пречупване от 1.30 до 1.73. Тъй като голяма част от изследваните проби представляват тъмни течности, стойността на  $n_d^{20}$  бе невъзможно да бъде определена. Затова използвахме методология описана в [272], където фракциите са предварително смесени с хидроочистен вакуумен газьол и рефракцията на пробите е изчислена на база измерената рефракция на сместа и хидроочистения вакуумен газьол. Недостатък при използването на рефракция за определяне точността на НАСА анализа е удължаване времето за извършване на групов състав с 24 часа. Данните за състава на фракциите наситени, аренови, смоли и асфалтени на четирите вакуумни остатъка с рефракция за определяне на разделянето между наситени и аренови са представени в табл. 9.

Таблица 9. Данни за състава на НАСА фракции на четирите изследвани вакуумни остатъка с рефракция.

<i>Вакуумни остатъци</i>	<i>Наситени, % мас.</i>	<i>Леки аренови, % мас.</i>	<i>Средни + Тежки аренови, % мас.</i>	<i>Смоли, % мас.</i>	<i>Асфалтени, % мас.</i>
Вал да гри	10.0	6.8	69.9	8.3	4.9
Казахски	25.7	17.4	44.0	9.8	3.0
Каспийски тежък Н-Oil	16.8	9.8	55.0	9.9	8.5
неконвертирал вак. остатък	40.1	16.7	36.6	3.5	3.1

Резултатите показват, че при НАСА анализ на вакуумните остатъци стойностите за съдържание на наситени въглеродороди биват завишени. На фиг. 5 е представена

графична зависимост между измереното съдържание на наситени въглеводороди с и без рефракция на вакуумните остатъци. За да се построи тази графика е направен групов състав на седем вакуумни остатъци. В случаите, че рефракция не е направена, регресионната линия може да бъде използвана като коректив за съдържанието на наситени въглеводороди.



Фиг. 5. Графична зависимост между измереното съдържанието на наситени въглеводороди с и без рефракция на вакуумните остатъци

Таблица 10. Данни за групов състав на Уралски вакуумен остатък получени от Лаборатория № 1 (нас), Лаборатория № 2 и Лаборатория № 3.

Въглеводороден състав	Лаборатория № 1		Лаборатория № 2 ASTM D 2007	Лаборатория № 3
	без рефракция	с рефракция		
наситени, мас.%	29.8	13.1	17.1	12.4
аренови, мас.%	52.9	69.6	44.6	45.1
смоли, мас.%	12.3	12.3	20.0 (30.0*)	35.9
асфалтини, мас.%	5.0 <sup>1</sup>	5.0 <sup>1</sup>	18.3 <sup>2</sup> (8.3*)	4.7 <sup>1</sup>

<sup>1</sup> С<sub>7</sub>-асфалтени; <sup>2</sup> С<sub>5</sub>-асфалтени

\*Забележка: Съдържание на С<sub>5</sub>-асфалтени, измерено съгласно стандарт ASTM D 2007. Измерено съдържание на смоли с отчитане на разликата между С<sub>5</sub>-и С<sub>7</sub>-асфалтени.

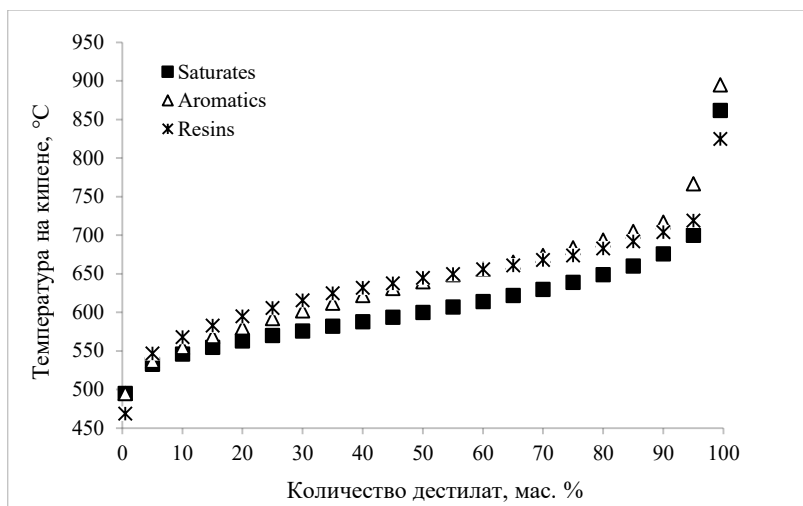
В Таблица 10 са сравнени данни за групов състав на Уралски вакуумен остатък, получени в три независими лаборатории – Изследователска лаборатория на Лукойл Нефтохим Бургас (Лаборатория № 1), Лаборатория, работила съгласно стандарт ASTM D 2007 (Лаборатория № 2) и Лаборатория № 3, работила по процедура, описана от Marques. Данните показват, че стойностите за съдържание на наситени въглеводороди и асфалтени, измерени в Лаборатория № 1 с помощта на рефракция и тези, получени от Лаборатория № 3 са практически еднакви – 0.7 мас. % разлика в измерването на наситени въглеводороди и 0.3 мас. % при измерването на асфалтени. Въпреки това, при сравняване на данните от двете лаборатории по отношение на определяне съдържанието на аренови въглеводороди (съответно 69.6 и 45.1 мас. %) и смоли (съответно 12.3 и 35.9 мас. %) е установена

значителна разлика. Сравнявайки данните от Лаборатория № 2 и Лаборатория № 3, се вижда незначителна разлика (0.5 мас. %) при определяне съдържанието на аренови въглеводороди и значителна такава (13.6 мас. %) при определяне съдържанието на асфалтени. Съдържанието на аренови въглеводороди, измерено от Лаборатория № 2 и Лаборатория № 3 е съответно е 44.6 и 45.1 мас. %, докато това на асфалтени е съответно 18.3 и 4.7 мас. %. Причина за наблюдаваната разлика при определяне съдържанието на асфалтени е процедурата, съгласно която е определено това съдържание. Лаборатория № 2 измерва съдържанието на асфалтени с помощта на стандарт ASTM D 2007, изискващ употребата на нормален пентан (C<sub>5</sub>-асфалтени), докато Лаборатория № 1 и Лаборатория № 3 определят съдържание на асфалтени използвайки нормален хептан (C<sub>7</sub>-асфалтени).

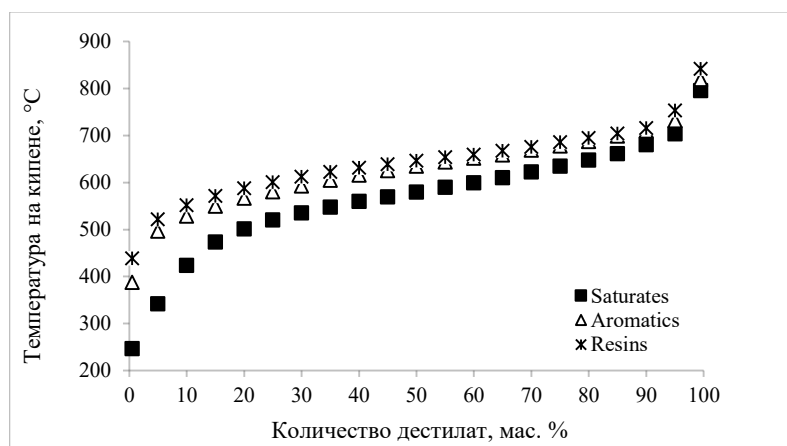
Ако отношението между C<sub>5</sub>-и C<sub>7</sub>-асфалтени в Уралски вакуумен остатък е 2.2, то съдържанието на асфалтени в анализираната от Лаборатория № 2 проба ще се понижи до 8.3 мас. % (табл. 9) и разликата между C<sub>5</sub>-и C<sub>7</sub>-асфалтените може да бъде разглеждана като съдържание на фракция с полярен характер (смоли). Следователно, получените данни за съдържание на смоли ще покажат разлика от 5.9 мас. %. Тази разлика е по-висока от стойността (1.8 мас.%) характеризираща възпроизводимостта на стандарт ASTM D 2007 при измерване на фракции с полярен характер. Очевидно, разделянето между аренови въглеводороди и смоли е различно за трите представени метода (Лаборатория № 1, Лаборатория № 2 и Лаборатория № 3). По-ниските стойности за съдържание на смоли (12.3 мас. %), получени от Лаборатория № 1, в сравнение с тези на Лаборатория № 2 (30.0 мас. %) и Лаборатория № 3 (35.9 мас. %) се дължат на използването на толуен като агент за извличане на ареновите въглеводороди. Това се потвърждава и от работата на Goual и Firouzabadi, които показват, че използването на толуен води до извличане не само на фракцията аренови въглеводороди, но и на част от фракцията смоли. Стандартът ASTM D 2007 (приложен от Лаборатория № 2) използва адсорбент и разтворител за извличане на масла и смес от толуен и ацетон в отношение 1:1 за десорбция на смоли. Методът, приложен от Лаборатория № 3 се основава на: използване на алуминиев оксид, силикагел и толуен за извличане на фракция от наситени въглеводороди, използване на смес от n-хептан и толуен в съотношение 2:1 за извличане на фракция от аренови въглеводороди и използване на смес от толуен, метилен хлорид и метанол в съотношение 1:1:1 за извличане на фракция смоли. Трябва да бъде отбелязано, че възпроизводимостта на метода, използван в Лаборатория № 3 при извличане на фракции от наситени въглеводороди, аренови въглеводороди и смоли е 1.5 %, докато за фракция асфалтени възпроизводимостта е 1%. Получените стойности за възпроизводимостта на НАСА анализа в Лаборатория № 3 са близки до тези, измерени в Лаборатория № 1, Лаборатория № 2 и (2.4 % и 1.2 %).

Освен НАСА анализ, е препоръчително и свойства като съдържание на водород, плътност, въглерод по Конрадсон също да бъдат анализирани. Грешката при провеждане на НАСА анализ или на което и да е друго свойство, може да бъде своевременно регистрирана. Въпреки, че изследването на груповия състав на тежки вакуумни остатъци отнема значително време – четири дни (без рефракция) или пет дни (с рефракция), той е полезен метод при охарактеризиране на фракциите наситени, аренови, смоли и асфалтени.

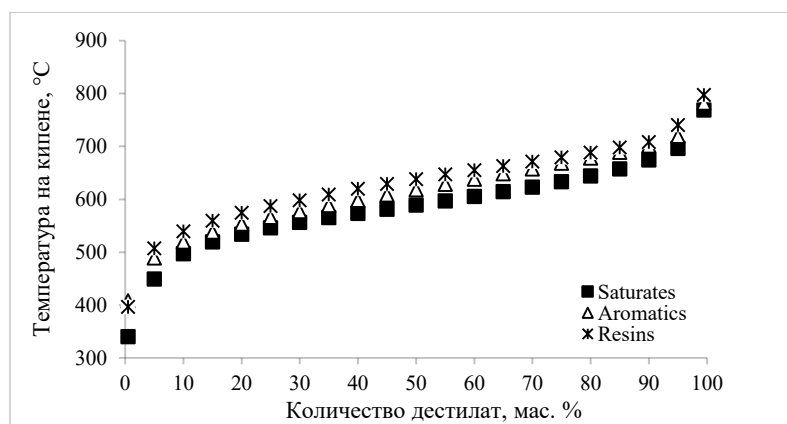
Изследван бе индивидуален първичен вакуумен остатък (Вал да гри), смесен първичен вакуумен остатък (суровина за инсталация H-Oil) и неконвертирал вакуумен остатък (продукт от инсталация H-Oil). За целта: смесите са разделени на фракции наситени въглеводороди, аренови въглеводороди, смоли и асфалтени; определен е елементният им състав и пробите са анализирани чрез високотемпературна симулантна дестилация.



Фиг. 8. Дестилационни криви на фракциите: наситени въглеводороди, аренови въглеводороди, смоли и асфалтени получени от високотемпературна симулантна дестилация на Вал да гри



Фиг. 9. Дестилационни криви на фракциите: наситени въглеводороди, аренови въглеводороди, смоли и асфалтени получени от високотемпературна симулантна дестилация на суровина за инсталация H-Oil



Фиг. 10. Дестилационни криви на фракциите: наситени въглеводороди, аренови въглеводороди, смоли и асфалтени получени от високотемпературна симулантна дестилация на продукт от инсталация H-Oil

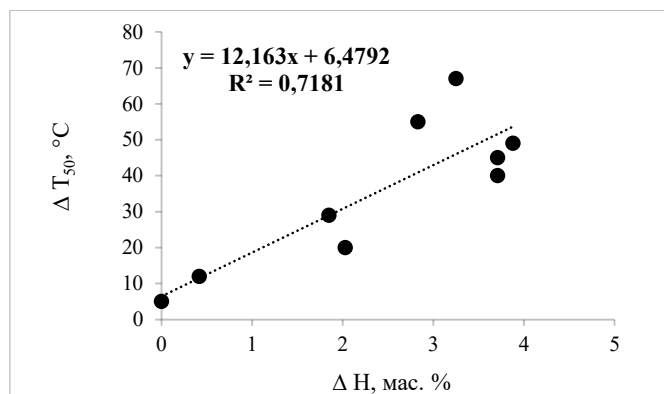
Фигури (8) – (10) представят дестилационни криви на фракциите: наситени въглеводороди, аренови въглеводороди и смоли, получени с помощта високотемпературна симулантна дестилация на трите вакуумни остатъка – Вал да гри, смесен първичен вакуумен остатък и неконвертирал вакуумен остатък.

Данните показват, че фракцията наситени въглеводороди е с най-ниска температура на кипене от трите групи въглеводородни фракции. Фракция аренови въглеводороди е с температура на кипене по-ниска или равна на температурата на кипене на фракция смоли. Разликата между температурата на кипене на фракциите смоли и аренови въглеводороди е осезаема при с продукта от инсталация Н-Oil, фигура 10) и не толкова ясно изразена, какъвто е случаят с вакуумен остатък Вал да гри, фигура 8).

Фигура 11 изразява изменението на съдържание на водород в наситени въглеводороди, аренови въглеводороди и смоли като функция от температурата им на кипене при 50% дестилирана фракция. Данните показват правопрпорционална връзка между разликата в съдържанието на водород в наситени въглеводороди, аренови въглеводороди и смоли и разликата между температурата на кипене при 50% дестилирана фракция.

Установено е, че колкото е по-голяма разликата в съдържанието на водород във фракциите наситени въглеводороди, аренови въглеводороди и смоли, толкова е по-голяма разликата в тяхната температурата на кипене при 50% дестилирана фракция (фиг. 10). От трите изследвани вакуумни остатъка, разликата в съдържанието на водород във фракциите смоли и аренови въглеводороди е най-голяма, което потвърждава данните, представени на фигура 9.

От направените изследвания може да бъде направено заключение, че фракция асфалтени трябва да има най-висока температурата на кипене при 50% дестилирана фракция. Тези данни илюстрират полезността на разделяне на фракциите наситени въглеводороди, аренови въглеводороди, смоли и асфалтени за разкриване на изключително сложната химическа природа на вакуумните остатъци.



Фиг. 11. Зависимост на съдържание на водород в наситени въглеводороди, аренови въглеводороди и смоли от температурата им на кипене при 50 % дестилирана фракция

#### 4. Изследване на възможността за симулиране разпределението на температури на кипене и молекулни маси на тежки нефтени остатъци.

Високата цена и ниското качество на нефта, както и голямата разлика между цена и транспорт на светли и тежки горива са причина за усъвършенстване на вече съществуващи и/или разработване на нови технологии за преработване на тежки нефтени остатъци. Пониженото търсене на тежки нефтени продукти допълнително потвърждава необходимостта от развитие на технологиите за преработване на тежки нефтени остатъци

в нефтопреработвателния бизнес. Основният фактор, оказващ най-голямо влияние върху работата на инсталациите за преработка на тежките нефтени остатъци е качеството на суровината. Това обяснява необходимостта от тяхното охарактеризиране.

#### 4.1. Разпределение на температури на кипене.

С помощта на симулантна (ASTM D 7169, IP 507 EN 15199-2), молна и високотемпературна симулантна дестилация (ASTM D 5236) са получени 410 температури на кипене ( $T_{5\%}-T_{95\%}$ ) на атмосферни и вакуумни остатъци. На същите атмосферни и вакуумни остатъци са симулирани температури на кипене ( $T_{5\%}-T_{95\%}$ ) посредством модела на Riazi и функцията за разпределение Weibull extreme. Корелацията между измерените и симулираните температури на кипене и по двата модела за разпределение е представена на фиг. 12.

Данните показват съществуването на добра корелация между измерените и симулирани температури на кипене за двата модела. Средното абсолютно отклонение (AAD) на функцията за разпределение на Weibull extreme ( $3.1^{\circ}\text{C}$ ) е по-ниско от това на Riazi ( $3.6^{\circ}\text{C}$ ). Този резултати съответстват на изследванията, проведени от Sanchez и др., което показва, че функцията за разпределение Weibull extreme най-добре описва разпределението на температурите на кипене. Средното абсолютно отклонение, корелационният коефициент и наклонът на дестилационната крива, генерирана моделите на Riazi и Weibull extreme за различните дестилационни методи са дадени в табл. 11.

Таблица 11. Средното абсолютно отклонение, корелационен коефициент и наклонът на дестилационната крива симулирана чрез модела на Riazi и Weibull extreme за различните дестилационни методи.

Дестилационни методи	Симулирана дестилация		Кратък път дестилация (short-path distillation)		ASTM D-5236	
	Weibull extreme	Riazi	Weibull extreme	Riazi	Weibullextreme	Riazi
Абсолютно средно отклонение, $^{\circ}\text{C}$	2,9	3,3	5,3	6,8	2,4	3,0
Корелационен коефициент, $R^2$	0,9973	0,9978	0,9954	0,9954	0,9966	0,9956
Наклона на правата	1,0014	0,9999	1,0005	0,9999	0,9990	0,9991

Отклонението при всички 295 температури на кипене (получени с помощта на симулантна дестилация, фиг. 12) съгласно модела за разпределение на Riazi е по-ниско от  $20^{\circ}\text{C}$ , което е в съответствие със стандарт ASTM D 7169. Използвайки модела за разпределение Weibull extreme обаче, има само едно по-голямо отклонение ( $43.7^{\circ}\text{C}$ ), от допустимите ( $30.9^{\circ}\text{C}$ ) за тази температура в същия стандарт (ASTM D 7169). Отклонението между стойностите на всички 65 температури на кипене, симулирани чрез модела за разпределение на Riazi и Weibull extreme и стойностите, измерени съгласно ASTM D 5236 е в границите на стандарта.

Корелационните коефициенти ( $R^2$ ) и наклона на правата са близки до единица, което ни дава основание, че температурите на кипене на тежките нефтени остатъци са предсказани адекватно. Максималната температура на кипене (край на кипене) която се достига при симулантна дестилация е  $770^{\circ}\text{C}$ , молекулярната дестилация –  $750^{\circ}\text{C}$ , а за ASTM D 5236 –  $550^{\circ}\text{C}$ . Температурните обхвати на първите два метода са много близки. Несъответствието между молекулярната дестилация и газ-хроматографските методи за



анализ със сходен край на кипене означава, че симулантната дестилация не може да определи истинските температури на кипене за всички изучавани от нас тежки нефтени остатъци. За да се провери това предположение бе взета проба вакуумен газьол (вакуумен газьол фракция кипяща в интервала 360–540°C) от „Лукойл Нефтохим Бургас“ АД и бе анализирана в съответствие с два стандарта, ASTM D 2887 и ASTM D 5236. Резултатите на изследвания вакуумен газьол са представени в табл. 24. Данните показват, че съгласно симулантна дестилация по стандарт ASTM D 2887 край на кипене на изследваната проба (вакуумен газьол) е 543°C, докато при физичната вакуум дестилация (ASTM D 5236) край на кипене е с 45°C по-висок (588°C).

Имайки предвид, че от симулантната дестилация се получават дестилационни данни в интервала 0.5–99.5%, за намирането на параметрите (АТ и ВТ) в модела на Riazi са използвани данни от симулантната дестилация на деветнадесет тежки нефтени остатъка в интервала 0.5–60%. Пресметнатите от уравнение (32) параметри са приложени за предсказване дестилационните характеристики в граници от 0.5 до 99.5%. По аналогичен подход е приложена и функцията за разпределение Weibull extreme. След това е сравнена възможността за екстраполация и на двата модела за дестилационните им характеристики в интервала 65–99.5%.

От данните на фиг. 13 се вижда, че корелацията между изчисленото и предсказано разпределение на температурите на кипене, получена посредством двата модела е в граници от 0.5 до 99.5%. Тези данни показват, че моделът на Riazi с по-голяма точност предсказва края на кипене на тежките нефтени остатъци ( $R^2= 0.9976$  и  $AAD = 3.9^\circ\text{C}$ ) в сравнение с този на Weibull extreme ( $R^2= 0.9751$  и  $AAD = 10.1^\circ\text{C}$ ).

Интересно е да се отбележи, че стойностите на средното абсолютно отклонение (AAD) при екстраполация на данните за разпределение на температурите на кипене по модела на Riazi нарастват незначително – от 3.3 до 3.9°C. Използвайки модела Weibull extreme, обаче, стойностите за средното абсолютно отклонение при екстраполация на данните за разпределение на температурите на кипене се изменят в широки граници – от 2.9 до 10.1°C. От това сравнение може да се направи заключение, че моделът на Riazi успешно екстраполира температурите на край на кипене на тежки нефтени остатъци и определяне на  $T_{95\%}$  и  $T_{99\%}$  от данни за физична вакуум дестилация на тежки нефтени остатъци.

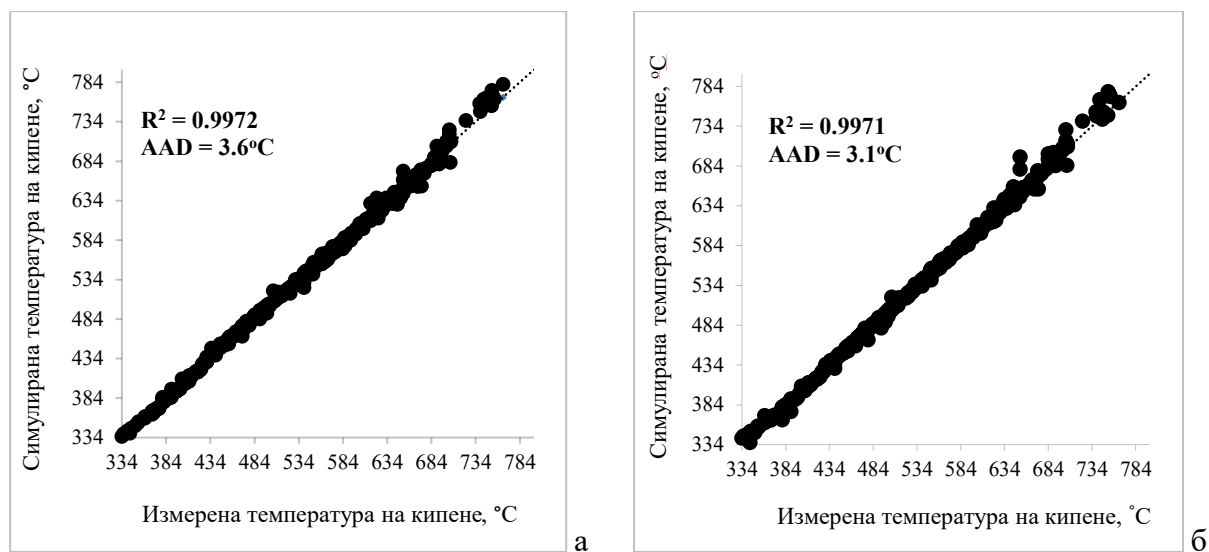
Таблица 12. Екстраполирани  $T_{95\%}$  и  $T_{99\%}$  за ASTM D 5236 чрез метода на Riazi.

Температура на кипене	Каспийски АО	АО Урал	ВО Урал	Н-Ойл АО Урал	АО Куркук	АО Басра	Сиби рски лек АО	АО Ел бори	АО Боскан
$T_{95\%}, ^\circ\text{C}$	731	909	815	709	893	855	776	809	1039
$T_{99\%}, ^\circ\text{C}$	897	1150	903	806	1135	1038	947	968	1282

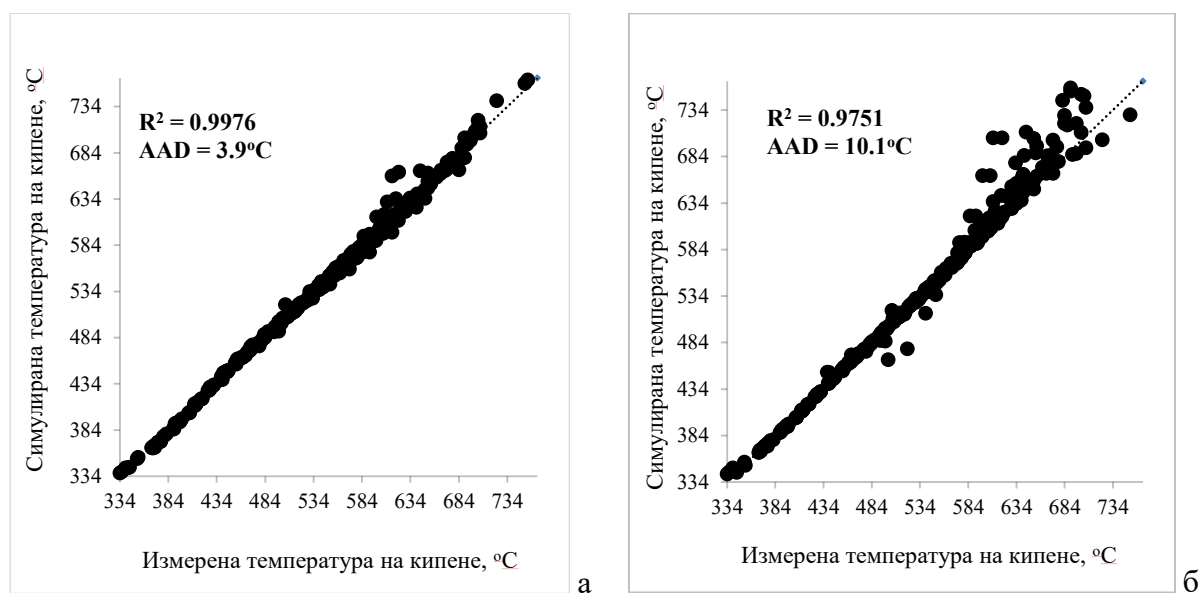
Таблица 13. Екстраполирани  $T_{95\%}$  и  $T_{99\%}$  за Short-path distillation (DISTACT) чрез метода на Riazi.

Температура на кипене	АО Алтамонт	АО Керн ривър	Тежък арбски АО	АО Оф шор калифорния	Мая АО	АО Боскан
$T_{95\%}, ^\circ\text{C}$	866	1029	1073	1446	1279	1373
$T_{99\%}, ^\circ\text{C}$	1113	1356	1384	2090	1731	1458

В таблици (12) и (13) са представени екстраполирани по модела на Riazi  $T_{95\%}$  и  $T_{99\%}$  и охарактеризирани тежки нефтени остатъци с молекулярна дестилация и ASTM D 5236. От таблици (12) и (13) се вижда, че  $T_{95\%}$  варира от 709 до 1446°C, докато  $T_{99\%}$  – от 806 до 2090°C.



Фиг. 12. Корелация между измерени и интерполирани стойности на температури на кипене чрез модела на Riazi (а) Weibull (б)



Фиг. 13. Корелация между измерени и екстраполирани стойности на температури на кипене чрез модела на Riazi (а) Weibull (б)

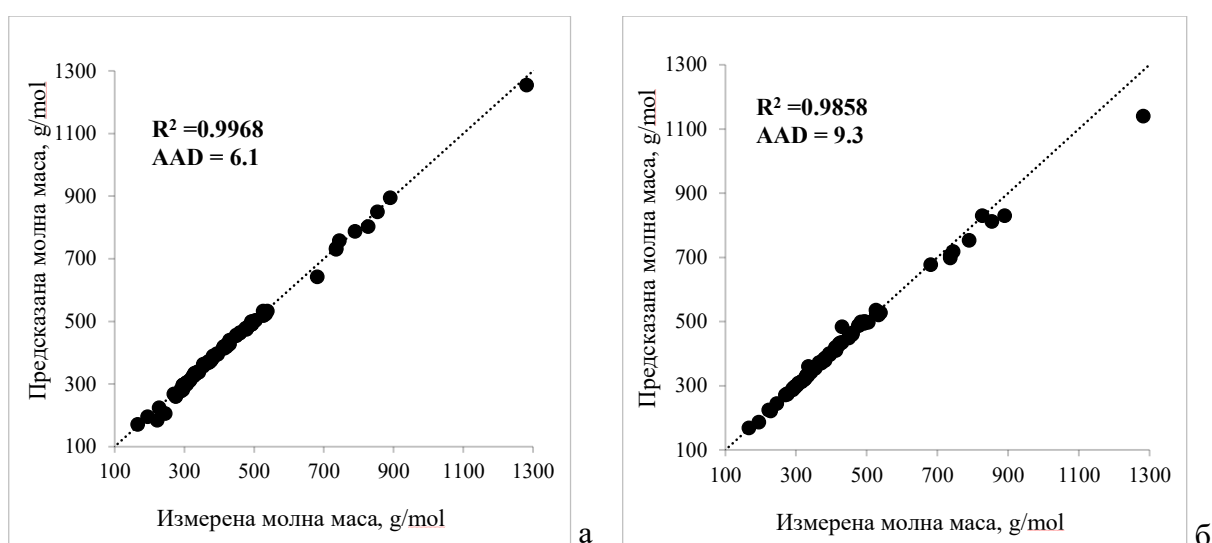
Тези данни несъмнено показват, че краят на кипене на различните тежки нефтени остатъци може да бъде различен и много по-висок от 770°C, какъвто е лимитът на съвременните методи на симулантна дестилация. Интересно е да се отбележи (табл. 12), че Уралския атмосферен остатък има по-високи  $T_{95\%}$  (909) и  $T_{99\%}$  (1150°C) от тази на Уралския висбрекинг остатък от  $T_{95\%}$  (815°C) и  $T_{99\%}$  (903°C). Уралския висбрекинг остатък и атмосферен остатък от хидрокрекинг на H-Oil са получени при конверсия (термичен крекинг, (висбрекинг) и хидрокрекинг) на Уралски вакуумен остатък. Изглежда, че висококипящите компоненти от вакуумен остатък, получен от Уралски

вакуумен остатък се превръщат в нискокипящи, което води до намаляване на крайната температура на кипене на непревърнатата суровина.

#### 4.2. Разпределение на молекулни маси.

За описание на данни, получени от Boduszynski за молекулни маси на пет атмосферни остатъка и на девет атмосферни остатъка изследвани от нас са приложени и моделите за разпределение Weibull extreme и Riazі. Данните на Boduszynski са получени, чрез измерване на налягането на наситените пари с осмометрия, докато нашите са получени с помощта на корелацията на Goossens.

На фиг. 14 е представена корелация между измерени и предсказани стойности за разпределение на молекулни маси посредством модела на Riazі (а) и модела Weibull extreme (б) за 114 точки (молекулни маси) при 14 атмосферни остатъка. Данните показват, че модела Weibull extreme по-добре интерполира разпределението на посочените молекулните маси на 14<sup>те</sup> изучавани атмосферни остатъка – средните абсолютни отклонения за модела Weibull extreme и Riazі са съответно 6.1 и 9.3 g/mol.



Фиг. 14. Корелация между измерени и интерполирани стойности на молекулни маси (g/mol) чрез модела на Riazі (а) и модела Weibull extreme (б)

Разпределението на молекулни маси е изучено в интервала от 1 до 87 % от масата на изследваните атмосферни остатъци, докато данните на Boduszynski обхващат интервала от 3.7 до 71.3% от масата на атмосферните остатъци. За да се получи разпределението на крайните молекулни маси е необходимо данните да бъдат екстраполирани до 99 мас.%. С цел да бъде проверено кой модел е по-подходящ за екстраполиране и определяне на крайни молекулни маси са използвани, измерените (с помощта на осмометрия в пиридин) от Boduszynski данни за атмосферните остатъци Керн ривър и Оф шор Калифорния. Толуенът е познат като най-слабият разтворител, използван за измерване на високи молекулни маси на нефтени фракции, които са способни да образуват агрегати като асфалтени и смоли. Като резултат от измерването на налягането на наситените пари с осмометрия в толуен на нефтени фракции се получават нереални крайни молекулни маси. Ето защо са използвани данни на Boduszynski за разпределение на молекулни маси измерени с помощта на измерване на налягането на наситените пари с осмометрия в пиридин.

В таблица 14 са представени данни за сходство между крайни молекулни маси, получени чрез измерване на налягането на наситените пари с осмометрия в пиридин и

екстраполирани чрез моделите на Riazi и Weibull extreme за атмосферните остатъци Керн ривър и Оф шор Калифорния. Молекулните маси, получени чрез екстраполирани с модела на Riazi имат от два до три пъти по-малко средно абсолютно отклонение от тези, получени чрез екстраполиране с модела Weibull extreme. Средното абсолютно отклонение между молекулните маси получени чрез измерване на налягането на наситените пари с осмометрия в пиридин и екстраполирани с модела на Riazi е 1433 g/mol за тежките компоненти в Оф шор Калифорния, което е 35% относително отклонение. Средното абсолютно отклонение за Керн ривър е 556 g/mol което е 23% относително отклонение. Средното абсолютно отклонение на екстраполираните крайни молекулни маси и измерените такива, е много по-високо от това, сравнено с температурите на кипене. Средното относително отклонение за T<sub>99%</sub>, T<sub>95%</sub>, T<sub>90%</sub>, екстраполирани с помощта на модела на Riazi на измерените със симулантна дестилация температурите на кипене на 19 остатъка е 2.1%. Най-високо средно относително отклонение е при T<sub>99%</sub> е 9.8%, за T<sub>95%</sub>–3.4%, а за T<sub>90%</sub>–2.6%. Тези стойности са много по-ниски от екстраполираните (23% и 35%) молекулни маси с помощта на разпределителния модел на Riazi.

Таблица 14. Сравнение между крайни молекулни маси, измерени чрез измерване на налягането на наситените пари с осмометрия в пиридин и екстраполирани с моделите (методите) за разпределение на Riazi и Weibull extreme на атмосферните остатъци Керн ривър и Оф шор Калифорния.

Атмосферни остатъци	Атмосферни остатъци, % мас.	ММ измерена чрез VPO в пиридин, g/mol	ММ екстраполирани с модела на Weibull extreme, g/mol.	ММ екстраполирани с модела на Riazi, g/mol.	Абс. отклонения при модела на Weibull extreme, g/mol.	Абс. отклонения при модела на Riazi, g/mol.
Оф шор Калифорния	78,4	1911	1831	1575	80	336
	87,9	4146	3254	2583	892	1563
	99	6069	13930	8469	7861	2400
Средно абсолютно отклонение					<b>2944</b>	<b>1433</b>
Керн ривър	90	1112	1836	1409	724	297
	96	2518	3252	1922	734	596
	99	3619	7569	2845	3950	774
Средно абсолютно отклонение					<b>1803</b>	<b>556</b>

Температурите на кипене и молекулните маси на нефтените фракции са силно свързани, като тази зависимост е документирана в няколко корелации. Във всички тези корелации температурата на кипене и специфичната плътност са единствените свойства на нефта, взети под внимание. Следователно, ако температурите на кипене и плътността се подчиняват на някой от моделите за разпределение, то и молекулните маси би трябвало да се подчиняват на този модел. В изследване на Riazi е установено, че плътността на нефта се подчинява на уравнение (30). Основавайки се на това твърдение, би могло да бъде направено предположение, че стойностите на молекулните маси на тежките фракции, получени от Керн ривър и Оф шор Калифорния и измерени чрез налягането на наситените пари с осмометрия в пиридин са нереални. Schabron и Spreight съобщават, че въпреки добрата способност на пиридина да разрушава молекулни асоциати между много полярни вещества, пълна разтворимост на асфалтените намиращи се в тежките нефтени остатъци

не може да бъде постигната. Данните на Boduszynski за високи стойности на молекулните компоненти (молекулни маси над 1000 g/mol.) са доказателство за образуване на агрегати на тези компоненти. Това е разликата между измерване на налягането на наситените пари с осмометрия в толуен и в пиридин.

В таблици (15) и (16) са представени данни на екстраполирани с модела за разпределение на Riazі молекулни маси на изследвани тежки атмосферни фракции за 85, 90, 95 и 99 мас. %.

Получените резултати (табл. 16), с изключение на атмосферния остатък от нефт Боскан, потвърждават твърдението на Boduszynski, че молната маса на най-тежките нефтени компоненти не надвишава 2000 g/mol. В атмосферният остатък от нефт Боскан, най-тежкия компонент (99 мас. %) е с молна маса в диапазона 4000–5000 g/mol. Екстраполацията на данните на Boduszynski от 71.3 до 99 мас. % за атмосферен остатък от нефт Боскан показва, че последният съдържа компоненти с молна маса (4000–6500 g/mol) значително по-висока от 2000 g/mol. На пръв поглед, това противоречи на представените от Boduszynski резултати, че молната маса на най-тежките нефтени компоненти не надвишава 2000 g/mol. Причина за това е, че разпределението на молекулни маси на изследваните от Boduszynski атмосферни остатъци е изследвано в диапазона 3.7–71.3 мас. % дестилирана фракция.

Таблица 15. Пресметнати молекулни маси на изследваните тежки атмосферни нефтени фракции за 85, 90, 95 и 99 мас. % с модела на Riazі.

<i>АО, мас. %</i>	<i>Керн Ривър</i>	<i>Оф шор Калифорния</i>	<i>Арабски тежък</i>	<i>Мая</i>	<i>Боскан</i>
85	1169	1906	1315	1778	2353
90	1392	2698	1565	2243	2909
95	1790	4330	2004	3113	3913
99	2778	9398	3067	5448	6461

Таблица 16. Пресметнати молекулни маси на изследваните от нас тежки атмосферни нефтени фракции за 85, 90, 95 и 99 мас. % с модела на Riazі.

<i>АО, мас. %</i>	<i>Каспийски</i>	<i>Урал</i>	<i>Урал VBR</i>	<i>Урал H-Oil</i>	<i>Киркук</i>	<i>Басра</i>	<i>Сибирски лек</i>	<i>Ел бори</i>	<i>Боскан</i>
85	686	995	1051	715	956	903	737	785	1751
90	778	1176	1185	816	1137	1031	834	873	2173
95	939	1499	1401	988	1466	1249	1001	1019	2931
99	1328	2301	1857	1386	2215	1752	1391	1341	4833

Данните в таблица (15) показват, че Мая и Оф шор Калифорния също съдържат тежки компоненти, чиито молекулни маси са много по-големи от 2000 g/mol. Данните в таблица (16) за Уралски атмосферен остатък, Уралски вакуумен остатък и Уралски H-Oil показват, че крайните молекулни маси на превърнатите атмосферни остатъци са по-ниски от тези на първичните Уралски атмосферни остатъци. Това твърдение съответства на резултати, представени в други работи, където е представено, че асфалтените намаляват молна си маса по време на термично превръщане и в двата случая термичен крекинг и хидрокрекинг. Това би могло да се разглежда като друго доказателство за съответствието в крайни молекулни маси на тежките нефтени остатъци, получени чрез екстраполация,

използвайки разпределителния модел на Riazi. Тези резултати показват, че стойността на крайни молекулни маси на тежки нефтени фракции може да бъдат различни за нефтове от различен произход.

##### **5. Изследване възможността за симулиране разпределението на физикохимични свойства и съдържание на аренови въглеводороди в тежки нефтени остатъци.**

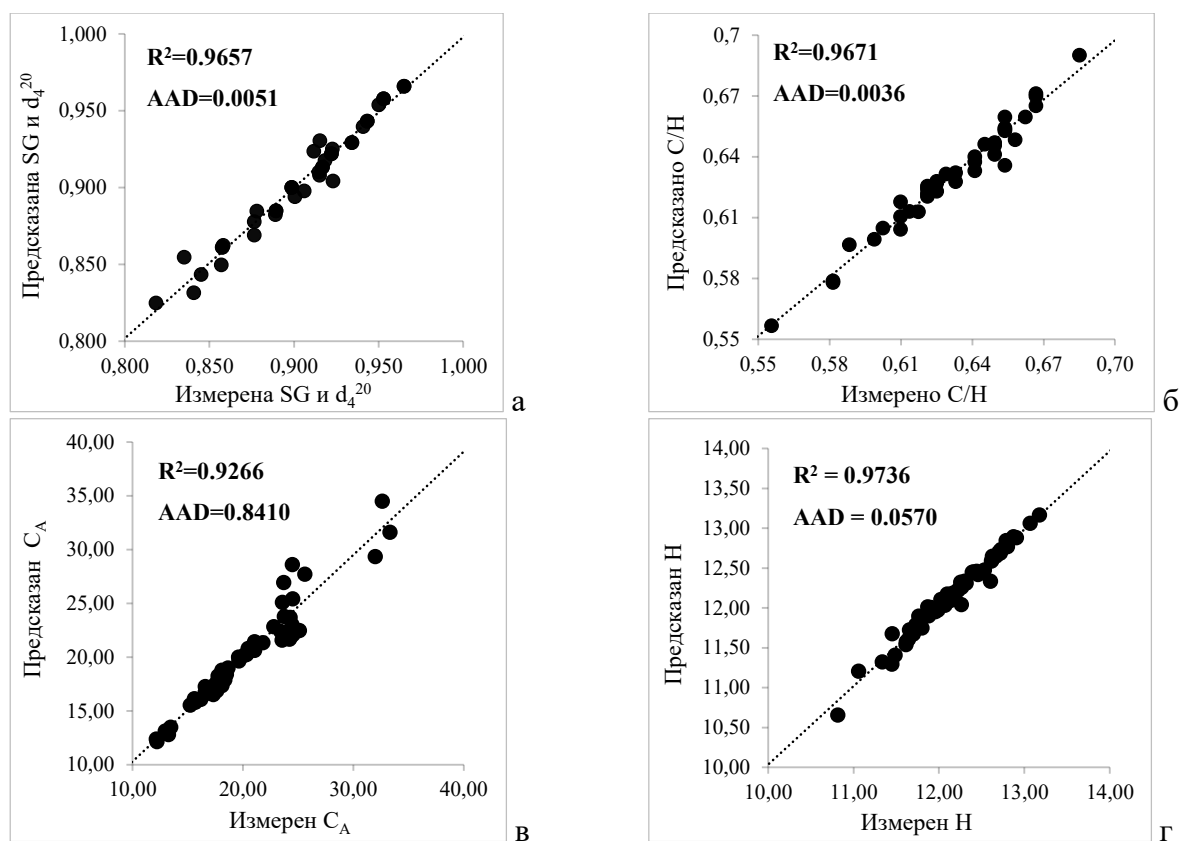
За да се установи дали използваните модели на Riazi, Weibull extreme и този предложен от Bozzano са подходящи и за предсказване на разпределението на специфичната плътност и отношението Н/С на атмосферни и вакуумни остатъци са използвани данни от работата на Altgelt и Boduszynski [295].

Плътността на атмосферните остатъци (получени от различни видове нефт) Каспийски (Казахстан), Урал (Русия), Сибирски лек (Русия), Басра (Ирак), Киркук (Ирак), Ел бори (Либия), Боскан (Венецуела), Н-Oil (хидрокрекинг на вакуумен остатък от Уралски нефт) и вакуумен остатък получен от висбрекинг от Уралски нефт е измерена при 15°C в съответствие със стандарт ASTM D-4052 Специфичната плътност и плътността са изчислени използвайки зависимостта, посочена в литературен източник [274].

Данните за отношението С/Н и специфична плътност на пет атмосферни остатъка, относителната плътност и съдържание на аренов въглерод и водород на девет атмосферни остатъка, получени от нас, са тествани с трите модела за разпределение: Bozzano, Riazi и Weibull extreme за симулиране разпределението на тези свойства.

Стойностите на корелационните коефициенти показват, че модела за разпределение на Bozzano (фиг. 15) най-добре описва свойствата плътност, отношение С/Н, съдържание на аренов въглерод и водород на разглежданите в настоящата работа тежки нефтени остатъци.

Известно е, че отношението на С/Н при тежките нефтени остатъци е тясно свързано както с плътността, така и с фракцията аренов въглерод. Choudhary представя зависимост между съдържание на аренов въглерод и водород в тежки нефтени остатъци като функция от тяхната специфична плътност и  $T_{50}$ . Тази зависимост е използвана в настоящата работа. Резултатите показват, че функциите за разпределение на Bozzano, Riazi и Weibull extreme не винаги могат добре да опишат разпределението на свойства като отношение на С/Н, съдържание на аренов въглерод и водород в тежките нефтени остатъци. На фигура 16 е представено предсказаното разпределение на отношението С/Н за атмосферни остатъци Керн ривър (а) и Мая (б). Установено е, че разпределението на С/Н за атмосферния остатък Керн ривър е сравнително добре предсказано ( $R^2=0.9844$  за модела на Bozzano,  $R^2=0.9799$  за модела на Riazi и  $R^2=0.9826$  за Weibull extreme), а това за остатък Мая е незадоволително ( $R^2=0.8875$  за модела на Bozzano,  $R^2=0.7511$  за модела на Riazi и  $R^2=0.7799$  за Weibull extreme). В атмосферния остатък Мая три от фракциите (9.6, 23.9 и 32.4 мас. %) имат еднаква стойност (0.621) на отношението С/Н, а при атмосферния остатък Керн ривър отношението С/Н непрекъснато се повишава с нарастване на количеството дестилирана фракция. Подобно несъответствие е наблюдавано в работите на Harding и Dominguez при изследване на фракции от каталитичен крекинг с различен температурен обхват при разделяне съответно на високосернист вакуумен газьол (SIHGO) и мексикански вакуумен газьол. Фигури (17) и (18) представят данни за съдържание на ароматна фракция в горепосочените вакуумни газьоли, предсказано с помощта на трите модела за разпределение (Riazi, Bozzano и Weibull extreme).



Фиг. 15. Корелация между измерени и предсказани SG и  $d_4^{20}$  (а), съотношение C/H (б), аренов въглерод (в) и съдържание на водород (г) с най-добрия модел приложен за тези свойства в това изследване (модела за разпределение на Bozzano)

Резултатите от изследването показват, че разпределението на ароматната фракция в Мексикански вакуумен газбол е добре описана с използваните три модела разпределение ( $R^2=0.956$  за модела на Riazi,  $R^2=0.923$  за модела на Bozzano и  $R^2=0.977$  за Weibull extreme), докато разпределението на ароматната фракция във високо сернистия вакуумен газбол (SINGO) има по-ниски стойности на коефициентите на корелация ( $R^2=0.615$  за модела на Riazi,  $R^2=0.495$  за модела на Bozzano и  $R^2=0.403$  за Weibull extreme).

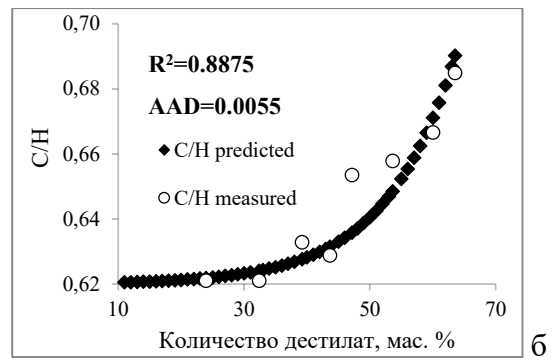
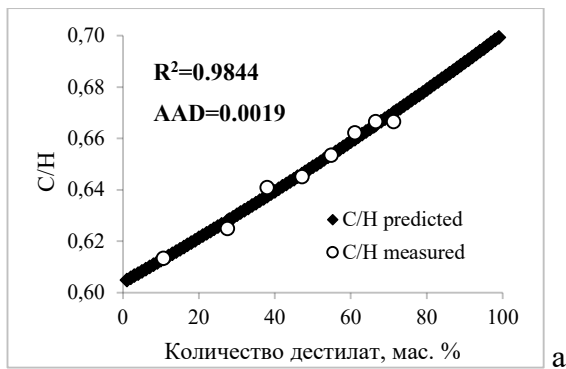
Кривите на разпределение (генерирани чрез модела за разпределение на Riazi) на конверсия на фракции от SINGO и мексикански вакуумен газбол при каталитичен крекинг са представени на фигури (19) и (20). Стойностите на конверсията на изследваните фракции са получени при отношение катализатор/суровина 5 тегл./тегл. и температури  $527^\circ\text{C}$  и  $520^\circ\text{C}$ .

Установено е, че моделите за разпределение на Bozzano ( $R^2=0.9847$ ) и Riazi ( $0.9857$ ) предсказват по-точно данните за конверсия при каталитичен крекинг на Мексикански вакуумен газбол, докато данните за конверсия на високосернист вакуумен газбол, прилагайки същите модели за разпределение показват коефициенти на корелация съответно  $R^2=0.6428$  и  $R^2=0.3992$ .

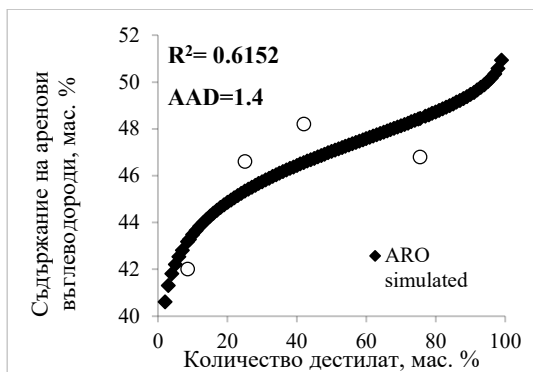
Основавайки се на схващането, че асфалтените са най-висококипящите компоненти в тежките нефтени остатъци, измерените стойности на плътността на асфалтените с тези, получени чрез трите модела за разпределение са сравнени посредством израза:

$$B = \frac{99\% - A}{2}$$

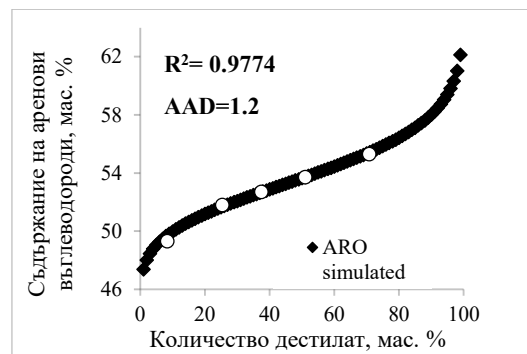
където: А – съдържание на асфалтени в общата ароматика (аренови въглеводороди, смоли и асфалтени), мас. %. В – количество дестилирана фракция, мас. %.



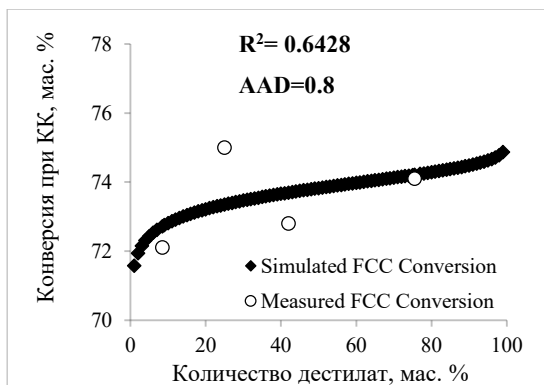
Фиг. 16. Симулирано разпределение на съотношението C/H на атмосферен остатък Керн ривър (а) и атмосферен остатък Мая (б) с най-добрия модел приложен за това свойство в това изследване (модела за разпределение на Bozzano)



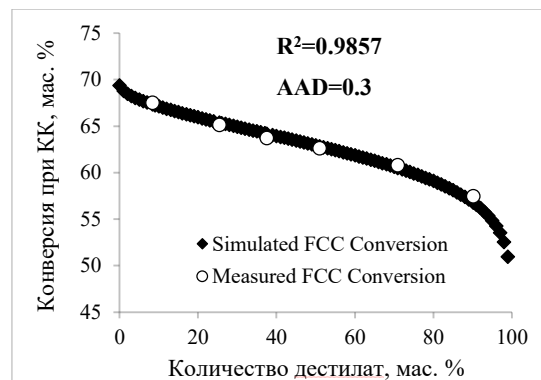
Фиг. 17. Симулирано разпределение на съдържанието на ароматни въглеводороди във вакуумен газол SIHGO с най-добрия модел приложен за това свойство в това изследване (модела за разпределение на Riazi)



Фиг. 18. Симулирано разпределение на съдържанието на ароматни въглеводороди в Мексикански вакуумен газол с най-добрия модел приложен за това свойство в това изследване (модела за разпределение на Weibull extreme)



Фиг. 19. Крива на разпределението на конверсия при процеса каталитичен крекинг на фракции кипящи в различен температурен обхват на SIHGO вакуумен газол получена, чрез симулация с най-добрия модел приложен в това изследване (модела за разпределение на Riazi)



Фиг. 20. Крива на разпределението на конверсия при процеса каталитичен крекинг на фракции кипящи в различен температурен обхват на Мексикански вакуумен газол получена, чрез симулация с най-добрия модел приложен в това изследване (модела за разпределение на Riazi)



Основавайки се на различното съдържание на аренови въглеводороди, Harding и Dominguez правят заключения относно реакционната способност на фракциите с различна температура на кипене по време на процеса каталитичен крекинг. Harding установяват, че разликата в съдържанието на аренови въглеводороди в фракциите на високосернистия вакуумен газьол е незначителна и конверсията на тези фракции зависи слабо от промяната в температурата им на кипене. Обратно, Dominguez и др. показват, че реакционната способност на фракциите по време на каталитичен крекинг силно зависи от температурата им на кипене, което отдават на по-високото съдържание на аренови въглеводороди. Тези примери показват как различното съдържание на аренови въглеводороди във фракциите на тежките нефтени остатъци от различен произход влияе върху реакционната им способност в условия на каталитичен крекинг. Резултатите, дискутирани по-горе показват, че стойностите на отношението C/H и съдържанието на аренови въглеводороди се повишават с нарастване температурите на кипене и количеството (изразено в проценти) дестилirани въглеводороди от тежките нефтени остатъци.

Съществуват тежки нефтени остатъци, при които някои от фракциите не проявяват типичното нарастване на отношението C/H и съдържанието на аренови въглеводороди с повишаването на температурите на кипене и процента дестилirани въглеводороди. Поради това използването на функциите за разпределение на Bozzano, Riazi и Weibull extreme е свързано с известни затруднения.

Данни за елементарен състав, плътност и процентно съдържание на асфалтени в изследваните атмосферните остатъци са представени в таблица 17. Данните показват, че плътността на асфалтовете фракции на изследваните от нас атмосферни остатъци варира в граници от 1.11 до 1.21.

Това е в съгласие с резултатите на Rogel и др. и Calemma и др., които установяват, че стойностите на плътността на нефтени асфалтени са в интервала 1.07–1.28. Съдържанието на асфалтени в изследваните атмосферни остатъци варира от 1.0 до 18.6 мас. %, като най-високо съдържание на асфалтени е установено при атмосферен остатък от нефт Боскан.

Измерените плътности на асфалтените от Уралски, Уралски вакуумен остатък и H-Oil (Уралски) намаляват в реда H-Oil (Уралски) > Уралски вакуумен остатък > Уралски. Това не е изненада предвид факта, че асфалтените от Уралски са получени при първичен произход, а тези при Уралски вакуумен остатък и H-Oil (Уралски) са получени при вторични процеси. Установено е, че при термична конверсия на асфалтени, последните преминават в полиядрени структури, притежаващи по-ниско съдържание на водород и по-висока плътност. Това се потвърждава и от експерименталните данни в таблица 14. Предсказаната стойност на плътност на асфалтените от Уралски, Уралски вакуумен остатък и H-Oil (Уралски) с помощта на трите разпределителни модела не показва нарастване в горепосочения ред.

За трите разпределителни модела, изчислената плътност на асфалтените от H-Oil (Уралски) бе най-ниска в сравнение с тази на асфалтените от Уралски и Уралски вакуумен остатък. Тези изследвания подкрепят твърдението, че трите модела за разпределение (Bozzano, Riazi и Weibull extreme) не винаги могат достоверно да опишат реалното разпределение на свойствата, които оказват влияние върху съдържанието на аренови въглеводороди в тежките нефтени фракции.

Табл. 17. Еlemenтен състав, плътност и процентно съдържание на асфалтени в атмосферните остатъци.

Асфалтени	Y <sub>C</sub> , % мас.	Y <sub>H</sub> , % мас.	Y <sub>N</sub> , % мас.	Y <sub>S</sub> , % мас.	Y <sub>O</sub> , % мас.	$\rho_{exp}$ , g/cm <sup>3</sup>	Y <sub>асфлтени</sub> , %	%, дестилат*	$\rho_R$ ,	$\rho_B$	$\rho_W$
Каспийски	84.9	7.2	1.4	4.8	1.6	1.1549	1.0	99.0	1.0998	1.0019	1.0932
Уралски	84.2	7.3	1.6	5.4	1.5	1.1524	4.5	96.8	1.1687	1.0688	1.1458
Уралски – вак. ост.	84.8	6.3	2.0	4.0	2.9	1.1950	12.5	92.8	1.1633	1.1237	1.1597
Н-Oil (Уралски)	84.6	5.9	1.6			1.2113	7.8	95.1	1.0446	1.0305	1.1368
Киркук	80.2	6.8	1.0			1.1725	5.4	96.3	1.4091	1.2114	1.1139
Басра	80.8	6.7	1.0	8.6	2.9	1.1785	5.8	96.1	1.2227	1.1673	1.1444
Сибирски лек	87.0	7.7	1.3	3.0	1.0	1.1346	2.0	3.6	4.3	1.0438	0.9806
Ел бори	86.9	7.3	1.2	4.6	0.0	1.1540	7.9	9.3	2.8	1.1453	1.1885
Боскан	81.6	8.3	1.8	7.1	1.2	1.1109	18.6	89.7	1.1232	1.1242	1.1674

Y<sub>i</sub> – съдържане на H, N, S, O, асфалтени

$\rho_R$  – симулирана плътност по Riazi,

$\rho_B$  – симулирана плътност по Bozzano

$\rho_W$  – симулирана плътност по Weibull

$\rho_{exp}$  – измерна плътност

\*на който съответства средна стойност на асфалтенова фракция

## 5. Изводи

1. Установено е, че плътността на високо вискозни имащи висока температура на топене тежки остатъчни нефтени фракции може да бъде измерена погрешно, когато се използва пикнометър. Разреждането с високо ароматна нефтена фракция като газьол от каталичен крекинг и измерването на плътността с апарат на Anton Paari преизчисляването на плътността на чистата тежка нефтена фракция дава по-точни и логични резултати.

2. Използването на метода за разреждане, описан по-горе също дава по-точни резултати при измерването на вискозитета на тежки нефтени фракции, които съдържат по-голямо количество асфалтенова фракция.

3. Потвърдено е, че определени свойства на тежките нефтени вакуумни остатъци корелират помежду си. Изведени са нови корелации, с разширен диапазон на вариране, които позволяват предсказване на съдържанието на водород, отношението Н/С от плътността на остатъчните фракции. За първи път са изведени корелации между съдържанието на наситени въглеводороди и плътността и вискозитета и съдържанието на асфалтени в остатъчните нефтени фракции.

4. Данните, генерирани в настоящия дисертационен труд, от високо температурна симулантна дестилация (ASTM D-7169) на гудрони и на получените от тях деасфалтизати и използваната корелация на Goosens за молната маса на асфалтените, подкрепят твърдението на Mullins и колектив [3-5], че молна маса на асфалтеновата фракция е  $750 \pm 250$  g/mol. От друга страна изводът от резултатите от изследванията по симулиране на разпределението на температурите на кипене и плътност в тежки нефтени остатъци е в полза на твърдението, че асфалтените са най-високо кипящите, с най-голяма молна маса компоненти, съдържащи се в най-тежката част от нефта. Те не подкрепят твърдението, че молната маса на асфалтените се намира в границите  $750 \pm 250$  g/mol, а по-скоро в диапазона 1500-3000 g/mol. Проведените в дисертационния труд изследвания показват, че асфалтеновите фракции от различни гудрони могат да имат различна молна маса и стойностите на нейното вариране могат да са по-големи  $750 \pm 250$  g/mol.

5. Изследвани са разпределенията на температурите на кипене и молекулните маси на 34 вида тежки нефтени остатъци. За тяхното симулиране са приложени две вероятностни функции (модели) за разпределение – Riazі (с три параметъра) и Weibull extreme (с четири параметъра).

6. Установено бе, че прилагането на три параметричния стохастически модел на Riazі предсказва с по-висока точност крайните температури на кипене на тежки нефтени фракции. Чрез използване модела на Riazі беше установено че крайните температури на кипене на изследваните тежки нефтени остатъци могат да варират между 897 и 2090°C, а крайните молекулни маси могат да варират между 1328 и 9398 g/mol.

7. Получените резултати потвърждават, че стохастическите модели за разпределение на Riazі и Weibull extreme могат да се използват за симулиране и моделиране разпределението на свойства като температура на кипене и молна маса на тежки нефтени остатъци. За първи път е установено, че три параметричният модел на Riazі предсказва с по-висока точност тези две свойства на тежките нефтени остатъци.

8. Опитът за симулиране разпределението на аренови въглеводороди във вакуумни газьоли, използвайки три стохастически модела: на Bozzano (дву-параметричен), Riazі (три-параметричен) и Weibull extreme (четири-параметричен) показва, че за някои тежки нефтени фракции е възможно предсказване на разпределението на ареновите въглеводороди чрез изследваните стохастически модели, докато за други това не е възможно. Същото се отнася и за предсказване разпределението на реакционната способност на тесните фракции, съдържащи се в изследваните вакуумни газьоли при процеса каталитичен крекинг.

## 6. Приноси

1. Създадена е база данни със свойства на голям брой (72) тежки нефтени остатъци от различен произход (36 гудронови фракции и на получените от тях 36 деасфалтизата)

2. Изведени са корелационни зависимости между различните свойства на изследваните 72 тежки нефтени остатъци.

3. Определени са параметрите на прецизност (стандартно отклонение и доверителен интервал) на метода за определяне на групов въглеродороден състав на гудронови фракции чрез използване на елуентна течна хроматография. Установено е, че адаптираният в настоящият дисертационен труд метод за определяне на групов въглеродороден състав на гудрони се характеризира с прецизността на стандартизирания метод ASTM D 2007.

4. За първи път при анализ на високо температурна симулантна дестилация на групите въглеродороди е установено, че температурите на кипене нарастват в реда: наситени < аренови ≤ смоли. Увеличаването на ароматичността на дадена фракция, съдържаща се в тежките нефтени остатъци е съпроводено с увеличаване на нейната температура на кипене.

5. Изведените корелации в настоящия дисертационен труд могат да бъдат използвани за идентифициране на грешни стойности при измерване на плътността и съдържанието на въглерод по Конрадсон на тежки нефтени остатъчни фракции.

6. За първи път в химията на тежките нефтени остатъци са използвани стохастическите методи за моделиране на техните свойства като способ за дефиниране на температурите на кипене и молната маса на най-тежките компоненти от гудроните-асфалтените.

### **Списък на публикациите по темата на дисертацията:**

1. D. Stratiev, I. Shishkova, T. Tsaneva, M. Mitkova, D. Yordanov, “Investigation of relations between properties of vacuum residual oils from different origin, and of their deasphalted and asphaltene fractions”, *Fuel* 170 (2016) 115–129.
2. D. Stratiev, I. Shishkova, R. Nikolova, T. Tsaneva, M. Mitkova, D. Yordanov, „Investigation on precision of determination of SARA analysis of vacuum residual oils from different origin“, *Pet Coal* (2016); 58 (1): 109-119.
3. D. Stratiev, R. Dinkov, I. Shishkova, A. Nedelchev, T. Tsaneva, E. Nikolaychuk, I. Sharafutdinov, N. Rudnev, S. Nenov, M. Mitkova, M. Skumov, D. Yordanov, “Investigation on feasibility to simulate distribution of boiling point and molecular weight of heavy oils”, *Petroleum Science and Technology*, 33:527–541, 2015, DOI: 10.1080/10916466.2014.999945.
4. D. Stratiev, R. Dinkov, I. Shishkova, E. Nikolaychuk, T. Tsaneva, M. Mitkova, S. Nenov, “Investigation on feasibility to simulate distribution of physicochemical properties and aromatics content of heavy oils employing probability distribution functions”, *Erdöl Erdgas Kohle*, Oktober Heft 10, 2015, 131 Jahrgang, 352-357.

### **Цитати:**

D. Stratiev, R. Dinkov, I. Shishkova, A. Nedelchev, T. Tsaneva, E. Nikolaychuk, I. Sharafutdinov, N. Rudnev, S. Nenov, M. Mitkova, M. Skumov, D. Yordanov, “Investigation on feasibility to simulate distribution of boiling point and molecular weight of heavy oils”, *Petroleum Science and Technology*, 33:527–541, 2015, DOI: 10.1080/10916466.2014.999945 -цитирана от:

1. A. Demirbas, A. Bafail, Abdul-Sattar Nizami, “Heavy oil upgrading: Unlocking the future fuel supply”, *PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 2016, VOL. 34, NO. 4, 303–308.
2. A. Demirbas, K. Al-Ghamdi, N. Sen, A. Aslan, W. Alalayah, Gasoline- and diesel-like products from heavy oils via catalytic pyrolysis,” *Petroleum Science and Technology*, 2017, VOL. 0, No. 0, 1–7.

D. Stratiev, I. Shishkova, T. Tsaneva, M. Mitkova, D. Yordanov, “Investigation of relations between properties of vacuum residual oils from different origin, and of their deasphalted and asphaltene fractions”, *Fuel*, 2016, 170, 115–129. цитирана от:

1. T. Aleksandrova, A. Romashev, A. Aleksandrov, About modeling of rheological properties of heavy oil suspensions, *The Oil and Gas Industry*, May 2016 (*Нефтяное хозяйство*, №5, 2016), «Нефтяное хозяйство» — российский научно-технический и производственный журнал. Издаётся с 1920 года.
2. R. Guzmán, J. Ancheyta, F. Trejo, S. Rodríguez, Methods for determining asphaltene stability in crude oils, *Fuel*, 2017, 188, 530–543.
3. B. Azinfar, A. Haddadnia, M. Zirrahi, H. Hassanzadeh, J. Abedi, “Effect of asphaltene on phase behavior and thermophysical properties of solvent/bitumen systems”, DOI: 10.1021/acs.jced.6b00836 *J. Chem. Eng. Data*, 2017, 62, 547–557.
4. A. Yovani León, A. Guzman, D. Laverde, R. V. Chaudhari, B. Subramaniam, J. J. Bravo-Suarez, “Thermal cracking and catalytic hydrocracking of a Colombian vacuum residue and its maltenes and asphaltene fractions in toluene”, *Energy Fuels*, Just Accepted Manuscript • DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00078 • Publication Date (Web).