



ХИМИКОТЕХНОЛОГИЧЕН И МЕТАЛУРГИЧЕН УНИВЕРСИТЕТ

ФАКУЛТЕТ ПО ХИМИЧНИ ТЕХНОЛОГИИ

КАТЕДРА „ОРГАНИЧЕН СИНТЕЗ И ГОРИВА”

инж. Росен Коцев Динков

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация

НОВИ ЗАВИСИМОСТИ ЗА ХАРАКТЕРИЗИРАНЕ НА СУРОВИНИТЕ ЗА ПРОИЗВОДСТВО НА ГОРИВА

за придобиване на образователната и научна степен „доктор”

по научна специалност

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

Научни ръководители: Доц. дтн инж. Дичо Стратиев
 Проф. д-р инж. Георги Чолаков

Научно жури:

1. Проф. д-р инж. Георги Чолаков
2. Проф. дтн инж. Петко Петков
3. Проф. дхн инж. Слави Иванов
4. Доц. д-р инж. Тодор Паличев
5. Доц. д-р инж. Снежанка Узунова

София, 2012

Дисертационният труд е написан на 122 страници и съдържа 29 фигури и 32 таблици. Цитирани са 130 източника.

Представеният дисертационен труд е обсъден и приет на защита на заседание на разширен научен съвет на научното звено на катедра „Органичен синтез и горива”, състояло се на 28.10.2011 г.

Публичната защита на дисертационния труд ще се проведе на 23.04.2012 г. от 14 часа в зала 424, сграда „А” на ХТМУ.

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

Използвани съкращения

АД	Атмосферна дестилация
АСН	Арабски среден нефт
АСО	Абсолютно средно отклонение
ВИ	Възобновяеми източници
ЕАрВ	Екстракция на аренови въглеводороди
ЕС	Европейски съюз
ИОЧ	Изследователско октаново число
ИТК	„Истинска” температура на кипене
ККр	Каталитичен крекинг тип флуид
КР	Каталитичен реформинг
ЛНХБ	„Лукойл Нефтохим Бургас” АД
МА	Моноциклични аренови въглеводороди
МОЧ	Моторно октаново число
ПА (PNA)	Полициклични аренови въглеводороди
ХО	Хидроочистване
ЦЧ	Цетаново число
ШМФ	Широка маслена фракция
°API	Единица за измерване плътността на нефт и нефтопродукти, въведена от Американския нефтен институт
$B_{d_{20}}^4$, $A_{d_{20}}^4$	Коефициенти от уравнение 3.1, необходими за описание разпределението на относителната плътност на различни видове нефт
B_T , A_T	Коефициенти от уравнение 3.1, необходими за описание разпределението на ИТК на различни видове нефт
CCR	Каталитичен реформинг с непрекъсната регенерация на катализатора
C ₆₋	Въглеводороди с по-малко от шест въглеродни атома в молекулите си
C ₇₊	Въглеводороди с повече от седем въглеродни атома в молекулите си
d_4^{20}	Относителна плътност – отношението на плътността на течност

	при 20 °C спрямо тази на водата при 4 °C
D ₃₀₀	Добив на дестилат до 300 °C (% v/v), определен без ректификация по EN ISO 3405
EFV	Еднократно изпарение
EOS	Уравнение на състоянието
FAME	MEMK - Метилнови естери на мастни киселини
IV	Йодно число
K _w	Характеризиращ фактор на Уотсън
M _w	Молекулна маса
n	Коефициент на рефракция при 20 °C
PC	Съдържание на пероксиди
REBCO (PEC)	Руска експортна смес (нефт вид Урал)
SIMDIST	Симулирана дестилация по ASTM D 2887
TAN	Киселинно число
T _{av}	Средна температура на кипене
UNIFAC	Метод базиращ се на универсални коефициенти на активност, определени за всяка двойка функционални групи от взаимодействащи си съединения

Въведение, цел и задачи

Нефтепреработвателната промишленост се наложи като голям и важен отрасъл от енергетиката през последните 20 години. Тя осигурява около 36 % от световната консумация на енергия, като тази тенденция ще се запази до 2030 г. и 97 % ÷ 98 % от необходимите за САЩ и Европа транспортни горива. Тежките пазарни условия, ниското качество на суровините и по-строгите екологични изисквания поставят нови предизвикателства пред рафинериите: влошено качество на суровините, от които трябва да се произвеждат продукти с все по-високо качество; екологични изисквания, които стават все по-строги спрямо процесите и продуктите и влияят върху възможностите за пълноценно (дълбочинно) използване на суровините; задължителното използване на алтернативни компоненти – алкохоли, биодизел и др., които са по-скъпи и различни от въглеводородните (затруднява се формулирането на стоковите продукти); очертаваща се тенденция за съвместно преработване на суровини с различен произход (газ - GTL, биомаса - BTL, въглища - CTL и др.). В тези условия нараства необходимостта от възможности за бърза и адекватна реакция на нефтепреработването и конкретните рафинерии спрямо промените: онлайн мониторинг, информационни технологии, в основата, на които стоят онлайн методи за анализ и нови изчислителни зависимости.

В светлината на очертаните по-горе проблеми, все по-голямо е значението на изчислителното моделиране и симулиране на технологичните процеси, което да позволи: програмиране на контролните устройства; предварителна оценка на варианти на технологичния режим - замърсяване на околната среда и безопасност; онлайн вземане на технологични решения; по-добро линейно програмиране на производството и др. Основната цел на това актуално развитие на нефтепреработването е въвеждането на информационни технологии за

управление не само на технологичните процеси, но и за формулиране на стоките продукти.

В нефтопреработването се използват софтуерни пакети – симулатори, в основата на които стоят различни изчислителни зависимости. Значителна част от тези зависимости са или полуемпирични, или емпирични. Още повече са емпиричните зависимости за изчисляване на свойства, които се използват както в производствените процеси, така и в спецификациите на стоките продукти. Както е известно, приложимостта на такива зависимости за конкретни случаи се определя от експерименталните данни, които са използвани при извеждането им. Това налага техните параметри да бъдат непрекъснато обновявани с помощта на нови експериментални данни и адаптирани към конкретни обекти – реални производствени инсталации, нови суровини и др. В някои случаи, критичният анализ показва, че е необходимо да бъдат изведени нови зависимости. При стоките продукти, известните зависимости обикновено са валидни за нефтопродукти, но не могат да се използват, когато в тях има алтернативни компоненти – например, биодизел. В такива случаи са необходими не само нови зависимости, но и достатъчно количество нови експериментални данни, за да могат те да бъдат изведени.

Изложеното по-горе, обосновава избирането на следните основни цели на дисертационния труд:

1. Да се подберат зависимости, които са от голямо значение за нефтопреработването и да се проведе експериментална работа по създаване на нови данни, необходими за техния критичен анализ, от гледна точка на приложимостта им в конкретна рафинерия.

2. С помощта на собствените и публикувани експериментални данни да се проверят съществуващите зависимости и ако е необходимо, те да се

модифицират. Да се изведат нови зависимости за характеризиране на основни суровини и полупродукти за нефтопреработването.

3. Да се изведат нови зависимости за изчисляване на основни показатели на горива с алтернативни компоненти, като се създаде база от собствени и публикувани експериментални данни. Да се проверят възможностите на съществуващите стандартни методи за анализ при такива продукти и ако е необходимо, те да се модифицират.

4. Приложимостта на всички зависимости да бъде проверена с решаване на конкретни задачи на ниво реални производствени инсталации.

Основните задачи на експерименталната и изчислителната работа за постигане на целите на дисертационния труд са:

1. Да се проведат изследвания в лабораторни условия по определяне ИТК кривите и физико-химичните показатели на различни видове нефт, преработвани в Р. България и традиционни за европейските нефтопреработватели.

2. Да се разработи методика за характеризиране на нефт, изчисляваща разпределението на температурата на кипене, плътността и съдържанието на сяра в нефтените фракции с точност, възможно най-близка до експерименталната възпроизводимост за конкретни обекти (суровини).

3. Да се анализира влиянието на количеството биодобавка върху: окислителната стабилност на смесите и стойностите на свързаните с окислението физико-химични показатели (плътност, кинематичен вискозитет, киселинно и йодно число, и съдър-жание на пероксиди)

4. Да се изследва механизмът на окислителните процеси, протичащи в биодизел дизелови смеси. На база на получените резултати да се подбере оптимална концентрация на антиокислителна присадка.

5. Да се разработят адаптирани симулационни модели на дестилационните колони в инсталации АД и ХО в каталитичен реформинг с помощта на съвременна симулационна програма, като се използват лабораторно получените характеристики на суровините и продуктите, а също така и технологичните параметри на оборудването. С помощта на моделите да се определи най-благоприятният вариант за понижаване количеството на бензените предшественици в суровини от леки видове нефт за инсталация „Каталитичен реформинг”.

1. Математичен модел за характеризиране на нефт и нефтени фракции

Бяха анализирани различни видове нефт с географски произход Русия, страните от бившия Съветски Съюз, Близкия Изток, Северна Африка и България (табл. 1 ÷ 3). Тази база данни беше използвана за анализиране на приложимостта и подобряване на точността на известни модели, характеризиращи разпределението на: ИТК; относителна плътност и съдържанието на сяра в различни видове нефт.

Таблица 1. Потенциален добив (по ИТК) на: газ; бензин; керосин; дизелова фракция; ШМФ и гудрон, плътност и сяра на изследваните видове нефт.

Нефт	Добив по ИТК, % (m/m)						Изкипяват до 300 °C (EN ISO 3405), % (v/v)	Съдържание на сяра, % (m/m)	Относителна плътност (d_{20}^4)
	Газ	нк - 180 °C	180 °C – 240 °C	240 °C – 360 °C	360 °C – 540 °C	>540 °C			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Арабски среден нефт	2.16	17.03	9.86	22.35	25.76	22.84	43.0	2.71	0.8710
Бузачински (Западен Сибир)	1.09	10.24	8.07	21.89	37.02	21.69	35.0	1.45	0.8910
Суецки залив	1.40	16.02	8.98	21.79	32.21	19.60	41.0	1.83	0.8720
Тежък Ирански	1.03	19.52	8.37	19.24	24.32	27.52	45.0	2.35	0.8630
Боури (Либия)	1.01	12.87	6.69	21.34	30.97	27.12	36.0	1.77	0.8930
Тежък Урал	0.24	14.11	9.02	19.67	31.94	25.02	38.0	2.90	0.8927
Иракски	1.02	26.17	11.02	20.98	23.01	17.8	54.0	1.93	0.8402
Кумкол (Казахстан)	1.51	31.15	9.89	22.43	21.70	13.32	50.0	0.18	0.8207
Кувейтски	2.75	18.21	8.79	19.35	23.80	27.10	45.0	2.73	0.8680
Лек Арабски	1.00	17.86	12.16	23.37	30.61	15.00	48.0	1.83	0.8560
Лек Азерски (Каспийско море)	2.30	26.12	10.83	22.89	23.27	14.59	53.0	0.46	0.8428
Лек Ирански	1.10	20.69	10.11	19.25	27.41	21.44	48.0	1.54	0.8510
Сиртика (Либия)	2.06	29.11	10.87	19.76	24.05	14.15	58.6	0.69	0.8150
Лек Сибирски	1.84	26.03	11.21	21.43	28.11	11.38	50.0	0.49	0.8435
Лек Сирийски	1.20	19.06	11.89	27.14	31.97	8.74	48.0	0.89	0.8400
РЕС 1	1.98	16.04	9.37	22.17	27.94	22.50	42.0	1.70	0.8700
Сирийски	1.65	14.86	8.22	14.79	30.08	30.40	34.0	3.90	0.9070
Тенгиз (Каспийско море)	3.12	39.14	15.46	23.38	16.50	2.40	74.0	0.29	0.7930
Пристанище Туапсе (Черно море)	2.19	21.13	12.31	20.95	29.87	13.55	50.0	0.69	0.8490
Тунис	1.10	15.60	7.42	24.36	34.00	17.52	39.0	0.04	0.8360
Урал	1.62	17.04	10.69	22.34	26.93	21.38	46.0	1.32	0.8550
Урал+мазут	0.80	12.72	9.34	18.84	33.12	25.18	39.0	1.40	0.8724
Зайкини	2.42	36.78	12.68	24.16	18.69	5.27	65.0	0.91	0.7920
Азерски (Каспийско море)	2.04	16.62	8.70	27.86	29.84	14.94	53.0	0.46	0.8453

Продължение на таблица 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
РЕС 2	1.53	17.10	10.14	20.86	28.45	21.92	40.0	1.45	0.8707
Средна проба ЛНХБ, март 2003	1.05	21.72	9.53	20.73	27.48	19.49	44.0	1.21	0.8545
Самгори (Грузия)	2.00	27.70	13.21	26.19	21.54	9.36	59.0	0.31	0.8368
Тюленово	-	3.04	5.97	17.11	48.88	25.00	-	0.75	0.9380

Таблица 2. Разпределение на плътността за различни видове нефт.

Температурен интервал на кипене на фракцията	Относителна плътност (d_{20}^4) на нефтени фракции			
	Зайкински	РЕС 2	Средна проба март 2003	Кумкол
1	2	3	4	5
Нефт	0.7920	0.8619	0.8593	0.8207
НК- 70 °С	0.6553	0.6571	0.6536	0.6508
70-100 °С	0.7196	0.7092	0.7162	0.7198
100-110 °С	0.7406	0.7283	0.721	
110-140 °С	0.7506	0.7425	0.745	0.7401
140-160 °С	0.7649	0.7609	0.7618	0.7515
160-170 °С	0.7731	0.7724	0.773	0.7625
170-180 °С	0.7761	0.7794	0.7785	0.7756
180-200 °С	0.7804	0.7893	0.7867	
200-220 °С	0.7923	0.8008	0.8014	0.7848
220-240 °С	0.8034	0.8144	0.8126	0.7987
240-260 °С	0.8146	0.8262	0.8253	0.8087
260-280 °С	0.8276	0.8421	0.8435	0.8197
280-300 °С	0.8305	0.8461	0.847	0.8211
300-320 °С	0.8391	0.8535	0.8534	0.826
320-340 °С	0.8498	0.8678	0.8689	0.832
340-360 °С	0.8567	0.8774	0.8778	0.8372
360-370 °С	0.8614	0.8823	0.8798	0.8703
370-380 °С	0.8703	0.8873	0.885	
380-390 °С	0.8793	0.8947	0.8921	0.8723
390-430 °С	0.8863	0.905	0.8964	0.8778
430-470 °С	0.8959	0.9236	0.9073	0.8854
470-490 °С	0.9022	0.9327	0.9105	0.9027
490-510 °С	0.9036	0.9347	0.9323	0.9065
510-540 °С	0.909	0.9436	0.9351	
Над 540 °С	0.9475	0.9890	1.0068	0.9589

Таблица 3. Съдържание на сяра във фракции от изследвани видове нефт.

Температурен интервал на кипене на фракцията	Сяра, % (m/m)		
	РЕС 2	Средна проба март 2003	Кумкол
1	2	3	4
Нефт	1.45	1.21	0.18
НК- 70 °С	0.02	0.02	0.01
70-100 °С	0.02	0.02	0.01
100-110 °С	0.03	0.02	

Продължение на таблица 3.

1	2	3	4
110-140 °C	0.05	0.03	0.01
140-160 °C	0.08	0.06	0.02
160-170 °C	0.11	0.08	0.02
170-180 °C	0.15	0.12	0.03
180-200 °C	0.20	0.14	
200-220 °C	0.25	0.21	0.03
220-240 °C	0.33	0.27	0.04
240-260 °C	0.52	0.40	0.05
260-280 °C	0.80	0.76	0.08
280-300 °C	0.92	0.80	0.11
300-320 °C	1.03	0.81	0.14
320-340 °C	1.31	1.19	0.17
340-360 °C	1.47	1.23	0.21
360-370 °C	1.53	1.29	0.21
370-380 °C	1.61	1.27	
380-390 °C	1.62	1.40	0.21
390-430 °C	1.62	1.43	0.22
430-470 °C	1.78	1.47	0.22
470-490 °C	1.97	1.60	0.32
490-510 °C	2.08	1.91	0.35
510-540 °C	2.25	2.03	
Над 540 °C	2.96	3.07	0.57

1.1. Симулиране кривите на ИТК на различни видове нефт

В литературата са предложени два основни метода за описание на разпределението на ИТК като функция от процентния добив на дестилат – метод на Риизи и т. н. „гама разпределение”.

Табл. 4 представя изчислените стойности на параметрите от моделите на Риизи с едно и с две неизвестни, и от гама разпределението за изследваните 28 вида нефт.

Таблица 4. Стойности на параметрите A_T , B_T , α и β за описание на ИТК кривите на изследваните видове нефт, получени с анализираните методи.

Нефт	Метод на Риизи				Гама разпределение	
	С две неизвестни- А _Т и В _Т		С едно неизвестно- А _Т			
	А _Т	В _Т	А _Т	В _Т	α	β
1	2	3	4	5	6	7
Арабски среден нефт (АСН)	5.59	1.90	3.95	1.50	3.05	132.00
Бузачински (Западен Сибир)	11.24	2.49	4.11	1.50	3.20	145.00
Суецки залив	6.51	2.08	4.21	1.50	3.01	135.00
Тежък Ирански	4.52	1.62	4.05	1.50	2.77	150.00
Боури (Либия)	8.29	2.12	5.23	1.50	3.09	145.00

Продължение на таблица 4.

1	2	3	4	5	6	7
Тежък Урал	7.39	2.09	4.75	1.50	2.98	145.00
Иракски	3.27	1.62	2.97	1.50	2.43	144.99
Кумкол (Казахстан)	2.68	1.56	2.55	1.50	2.24	144.98
Кувейтски	5.07	1.71	4.28	1.50	2.90	144.99
Лек Арабски	5.51	2.09	3.55	1.50	2.62	144.99
Лек Азерски (Каспийско море)	3.36	1.69	2.88	1.50	2.39	144.99
Лек Ирански	4.36	1.72	3.64	1.50	2.69	144.99
Сиртика (Либия)	2.9	1.58	2.70	1.50	2.32	144.98
Лек Сибирски	3.54	1.77	2.85	1.50	2.38	144.99
Лек Сирийски	5.5	2.26	3.16	1.50	2.48	144.99
РЕС 1	6.23	1.97	4.34	1.50	2.88	144.99
Сирийски	6.60	1.83	5.10	1.50	3.12	145.00
Тенгиз (Каспийско море)	2.02	1.70	1.72	1.50	1.77	144.97
Пристанище Туапсе (Черно море)	4.55	1.92	3.28	1.50	2.54	144.99
Тунис	6.93	2.15	4.28	1.50	2.84	144.99
Урал	5.61	1.95	3.98	1.50	2.77	144.99
Урал +мазут	8.02	2.13	5.02	1.50	3.04	145.00
Зайкински	2.2	1.67	1.92	1.50	1.90	144.98
Азерски (Каспийско море)	6.44	2.20	3.85	1.50	2.70	144.99
РЕС 2	5.7	1.91	4.13	1.50	3.06	132.00
Средна проба ЛНХБ, март 2003	4.32	1.77	3.48	1.50	2.85	131.99
Самгори (Грузия)	3.18	1.81	2.48	1.50	2.39	131.99
Тюленово (България)	37.06	3.55	10.68	1.50	3.80	150.00

От табл. 4. се вижда, че при модела на Рирази с две неизвестни, стойността на V_T за изследваните от нас видове нефт варира в сравнително широки граници. Отклоненията от експерименталните данни за изчисленията по методите на Рирази и гама разпределение са получени като средноаритметична сума от изчислената минус експерименталната стойност на края на кипене по ИТК на четирите фракции (нк - 180 °C, 180 °C – 240 °C, 240 °C - 360 °C, 360 °C - 540 °C), на които са разделени видовете нефт от табл. 1. Данните са представени в табл. 5.

Таблица 5. Сравняване на точността на методите на Риизи и на гама разпределението при изчисляване на температурата на кипене на изследваните видове нефт.

Нефт	Метод на Риизи				Гама разпределение	
	С две неизвестни		С едно неизвестно			
	АСО, °C	% АСО	АСО, °C	% АСО	АСО, °C	% АСО
1	2	3	4	5	6	7
<u>Арабски среден нефт (АСН)</u>	<u>3.7</u>	<u>0.96</u>	28.9	8.51	11.6	3.41
<u>Бузачински (Западен Сибир)</u>	<u>4.2</u>	<u>1.23</u>	77.4	26.99	25.1	5.68
Суецки залив	5.9	1.80	53.6	14.36	12.8	3.53
<u>Тежък Ирански</u>	<u>5.3</u>	<u>1.48</u>	10.7	2.83	21.6	6.41
<u>Боури (Либия)</u>	<u>5.2</u>	<u>1.85</u>	59.0	15.95	8.5	2.58
<u>Тежък Урал</u>	<u>4.6</u>	<u>1.23</u>	53.6	14.39	11.3	2.93
<u>Иракски</u>	<u>1.2</u>	<u>0.37</u>	10.4	2.88	7.1	2.60
<u>Кумкол (Казахстан)</u>	<u>4.8</u>	<u>1.72</u>	7.2	1.90	7.7	2.86
<u>Кувейтски</u>	<u>0.4</u>	<u>0.14</u>	18.5	5.27	18.3	6.16
<u>Лек Арабски</u>	<u>4.0</u>	<u>1.09</u>	52.3	14.14	20.6	5.02
<u>Лек Азерски (Каспийско море)</u>	<u>1.5</u>	<u>0.62</u>	17.5	4.97	3.5	1.51
Лек Ирански	5.1	1.38	19.9	5.25	11.4	4.13
Сиртика (Либия)	5.7	1.62	10.2	2.50	8.1	3.14
Лек Сибирски	8.9	2.52	26.9	6.89	17.6	4.55
Лек Сирийски	5.2	1.53	71.5	19.05	40.9	10.45
<u>РЕС 1</u>	<u>1.5</u>	<u>0.58</u>	43.6	12.13	6.3	2.20
Сирийски	10.1	2.75	32.2	8.23	17.1	6.48
<u>Тенгиз (Каспийско море)</u>	<u>1.3</u>	<u>0.45</u>	16.7	4.70	32.1	7.99
<u>Пристанище Туапсе (Черно море)</u>	<u>6.7</u>	<u>1.82</u>	36.2	9.58	15.9	3.61
Тунис	9.0	3.19	62.9	16.69	21.2	5.30
<u>Урал</u>	<u>2.1</u>	<u>0.73</u>	39.4	11.15	3.5	1.05
Урал + мазут	5.7	1.56	56.7	15.11	11.6	2.91
<u>Зайкински</u>	<u>3.2</u>	<u>1.11</u>	15.5	4.24	23.3	5.60
<u>Азерски (Каспийско море)</u>	<u>5.1</u>	<u>2.23</u>	67.6	18.45	23.0	6.26
<u>РЕС 2</u>	<u>1.5</u>	<u>0.42</u>	35.1	9.88	9.6	3.36
Средна проба ЛНХБ, март 2003	8.6	2.47	26.0	6.69	9.1	3.64
<u>Самгори (Грузия)</u>	<u>2.1</u>	<u>0.70</u>	29.7	8.32	10.4	2.68
<u>Тюленово (България)</u>	<u>6.4</u>	<u>2.13</u>	215.7	53.36	57.1	13.34
Средно аритметично	4.6	1.45	42.6	11.56	16.7	4.62

Сравняването на отклонението между изчислената и експериментално получената пълна крива на ИТК на изследваните видове нефт, с допустимите отклонения едновременно и по двата стандарта - ASTM D2892 и ASTM D5236 е трудно, тъй като възпроизводимостите на горните стандарти са представени в различни мерни единици – в % за ASTM D2892 и в °C за ASTM D5236. Предимството на разпределението на ИТК по Риази е, че може да се отчете температурата на кипене на всеки % (т.е. може да се изчисли наклона на кривата на ИТК в определен температурен интервал) от нефта и по този начин възпроизводимостта на ASTM D2892 се преизчислява в °C. Резултатите от табл. 5 показват, че за всички видове нефт от табл. 1, най-близо до експерименталните стойности на температурите на кипене са тези, определени по метода на Риази с две неизвестни. Нещо повече, подчертаните в табл. 5 видове, удовлетворяват изискванията на стандартите ASTM D2892 и ASTM D5236 за възпроизводимост.

В същото време ясно се вижда, че гама разпределението и методът на Риази с едно неизвестно, дават недопустими отклонения и следователно не са приложими за изчисляване разпределението на ИТК на изследваните видове нефт.

Табл. 6 представя разпределението на истинските температури на кипене на изследваните видове нефт, изчислени със стойностите на A_T и B_T , получени по метода на Риази с две неизвестни. Последната дясна колона от табл. 6 показва коефициента на корелация (R^2), получен чрез сравнение на изчислените с експериментално определените данни за ИТК. За всички видове нефт, той превишава 0.99, което е още едно доказателство, че разпределението на температурите на кипене за различните видове се подчинява на модела на Риази. B_T , обаче варира в

интервала 1.56 – 3.55 и не е с постоянната стойност от 1.5, която той предлага.

От данните в табл. 6 можем да направим извод, че края на кипене на нефта може да надвиши коментираната в литературата температура - 1093 °C (2000 °F).

Таблица 6. Разпределение на температурата на кипене (ИТК), °C на изследваните нефтени проби.

Нефт	5%	10%	30%	50%	70%	90%	95%	98%	R ²
Арабски среден нефт (АСН)	85	13	257	370	498	707	813	938	0.9991
Бузачински (Западен Сибир)	134	182	305	401	504	657	731	815	0.9990
Суецки залив	97	142	264	368	483	664	755	860	0.9981
Тежък Ирански	67	111	249	382	542	814	960	1134	0.9983
Боури (Либия)	111	161	295	407	532	726	824	936	0.9977
Тежък Урал	104	151	281	390	511	701	797	907	0.9987
Иракски	53	89	202	311	442	666	786	929	0.9999
Кумкол (Казахстан)	44	76	180	281	405	620	735	875	0.9998
Кувейтски	75	121	259	387	540	794	929	1088	1.0000
Лек Арабски	89	130	243	338	444	610	694	790	0.9990
Лек Азерски (Каспийско море)	56	92	202	305	427	633	741	870	0.9997
Лек Ирански	68	110	235	351	487	715	835	977	0.9984
Сиртика (Либия)	47	81	188	292	419	636	753	894	0.9981
Лек Сибирски	61	97	204	303	417	607	706	822	0.9954
Лек Сирийски	93	132	234	318	409	548	617	696	0.9985
РЕС 1	92	138	266	377	503	703	806	924	0.9997
Сирийски	102	153	298	425	570	801	920	1058	0.9938
Тенгиз (Каспийско море)	39	65	146	222	311	462	541	635	0.9999
Пристанище Туапсе (Черно море)	76	115	228	327	440	621	714	822	0.9974
Тунис	102	147	267	368	480	652	739	838	0.9934
Урал	86	130	254	362	484	680	780	896	0.9997
Урал +мазут	109	158	289	399	520	709	804	913	0.9981
Зайкински	40	68	155	236	334	498	585	689	0.9992
Азерски (Каспийско море)	99	142	255	349	452	610	689	779	0.9972
РЕС 2	86	131	258	370	498	704	809	932	0.9998
Средна проба ЛНХБ, март 2003	69	110	230	340	469	682	793	923	0.9979
Самгори (Грузия)	58	91	190	280	383	553	641	745	0.9994
Тюленово (България)	202	250	370	470	530	650	705	764	0.9916

Ако ИТК кривата не е определена лабораторно, тя може да се изчисли с определена неточност, като предварително се определят параметрите A_T и B_T от модела на Риази, за които изведохме математична зависимост чрез

множествена нелинейна регресия на данните за изследваните видове нефт. Предимството на този подход, е че използва температури на кипене и плътност на нефт, получени съответно от експресните методи EN ISO 3405 и EN ISO 3675. Горните два анализа използват лесно за употреба и евтино лабораторно оборудване, за разлика от комбинирания ASTM D2892 и ASTM D5236 – пълен ИТК анализ на нефт.

$$A_T = -28109.3390 + 122441.7619 * d_4^{20} - 156820.1487 * (d_4^{20})^2 + 126661.2472 * (d_4^{20})^4 - 63960.9076 * (d_4^{20})^5 - 25.0308 * D_{300} + 0.4961 * D_{300}^2 - 0.0015 * D_{300}^3 - 0.0001 * D_{300}^4 - 4.1066 * 10^{-6} * D_{300}^5 \quad (1)$$

$$B_T = 9345.9760 - 37846.9700 * d_4^{20} + 45757.8650 * (d_4^{20})^2 - 33322.8227 * (d_4^{20})^4 + 16057.2128 * (d_4^{20})^5 + 2.2688 * D_{300} - 0.0475 * D_{300}^2 + 0.0002 * D_{300}^3 + 4.0744 * 10^{-6} * D_{300}^4 - 3.5142 * 10^{-8} * D_{300}^5 + 0.1986 * A_T \quad (2)$$

където d_4^{20} - относителна плътност на нефта; D_{300} - добив на дестилат до 300 °C (% v/v), определен без ректификация по EN ISO 3405.

Изчислените с уравнения (1) и (2) добиви на фракции за видовете нефт от табл. 1 са представени в табл. 7. Тя показва, че за 9 от обследваните видове нефт (подчертани в таблицата) Δ абс. (разлика между изчисления и експерименталния добив) на техните фракции не надвишава 2.40 %. За останалите видове, уравнения (1) и (2) се характеризират с голяма неточност при изчисляване на добива на фракция 360 °C - 540 °C, като най-голямото отклонение е за Лек Сирийски нефт. Трябва да се отбележи ниската Δ абс. за фракции 180 °C - 240 °C и 240 °C - 360 °C, като изключение правят видовете нефт, с географски произход Сирия, Иран и Каспийско море.

Таблица 7. Сравняване на експерименталните с изчислените по уравнения (1) и (2) потенциали на нефтени фракции.

Нефт	Добив по ИТК, % (m/m)											
	нк - 180 °С			180 °С – 240 °С			240 °С – 360 °С			360 °С – 540 °С		
	екс.	изч.	Δ абс.	екс.	изч.	Δ абс.	екс.	изч.	Δ абс.	екс.	изч.	Δ абс.
Арабски среден нефт	17.03	17.00	<u>0.03</u>	9.68	9.80	<u>0.12</u>	22.35	21.00	<u>1.35</u>	25.76	27.00	<u>1.24</u>
Бузачински (Западен Сибир)	10.24	10.00	0.24	8.07	8.40	0.33	21.89	21.00	0.89	37.02	33.40	3.62
Суецки залив	16.02	15.40	0.38	8.98	10.00	1.02	21.79	21.00	1.79	32.21	28.00	4.21
Тежък Ирански	19.52	18.20	1.32	8.37	10.00	1.63	19.24	22.00	2.76	24.32	27.00	2.68
Боури (Либия)	12.87	11.80	<u>1.07</u>	6.69	8.00	<u>1.31</u>	21.34	21.0	<u>0.34</u>	30.97	30.00	<u>0.97</u>
Тежък Урал	14.11	15.00	0.89	9.02	8.70	0.32	19.67	19.30	0.37	31.94	26.20	5.74
Иракски	26.17	22.20	3.97	11.02	12.00	0.98	20.98	23.20	2.22	23.01	25.40	2.39
Кумкол (Казахстан)	31.15	25.80	5.35	9.89	11.80	1.91	22.43	22.10	0.33	21.70	23.20	1.50
Кувейтски	18.21	18.00	0.21	8.79	10.00	1.21	19.35	21.40	2.05	23.80	26.50	2.70
Лек Арабски	17.86	19.40	1.54	12.16	10.80	1.36	23.37	22.40	0.97	30.61	26.00	4.61
Лек Азерски (Каспийско море)	26.12	21.60	4.52	10.83	11.00	0.17	22.89	23.20	0.31	23.27	25.70	2.43
Лек Ирански	20.69	20.20	0.49	10.11	11.00	0.89	19.25	22.60	3.35	27.41	26.20	1.21
Сиртика (Либия)	29.11	29.70	<u>0.59</u>	10.87	12.40	<u>1.53</u>	19.76	22.30	<u>2.54</u>	24.05	21.70	<u>2.35</u>
Лек Сибирски	26.03	21.60	4.43	11.21	11.00	0.21	21.43	22.80	1.37	28.11	25.60	2.51
Лек Сирийски	19.06	22.50	3.44	11.89	12.00	0.11	27.14	22.90	4.24	31.97	25.00	6.97
РЕС 1	16.04	16.20	<u>0.16</u>	9.37	9.80	<u>0.43</u>	22.17	21.50	<u>0.67</u>	27.94	27.60	<u>0.34</u>
Сирийски	14.86	12.90	1.96	8.22	8.40	0.18	14.79	20.00	5.21	30.08	28.00	2.08
Тенгиз (Каспийско море)	39.14	39.00	<u>0.14</u>	15.46	15.40	<u>0.06</u>	23.38	23.90	<u>0.52</u>	16.50	16.70	<u>0.20</u>
Пристанище Туапсе (Черно море)	21.13	20.40	0.73	12.31	11.10	1.21	20.95	22.80	1.85	29.87	26.1	3.77
Тунис	15.60	15.50	0.10	7.42	10.40	2.98	24.36	23.70	0.66	34.00	29.90	4.10
Урал	17.04	19.40	<u>2.36</u>	10.69	10.80	<u>0.11</u>	22.34	22.50	<u>0.16</u>	26.93	26.50	<u>0.43</u>
Урал +мазут	12.72	13.30	0.58	9.34	9.30	0.04	18.84	22.10	3.26	33.12	30.00	3.12
Зайкински	36.78	37.10	<u>0.32</u>	12.68	14.40	<u>1.72</u>	24.16	23.00	<u>1.16</u>	18.69	18.10	<u>0.59</u>
Азерски (Каспийско море)	16.62	21.00	4.38	8.70	11.40	2.70	27.86	23.10	4.76	29.84	26.00	3.84
РЕС 2	17.10	14.70	<u>2.40</u>	10.14	9.50	<u>0.64</u>	20.86	21.90	<u>1.04</u>	28.45	29.20	<u>0.75</u>
Средна проба ЛНХБ, март 2003	21.72	18.70	3.02	9.53	10.70	1.17	20.73	22.60	1.87	27.48	27.10	0.38
Самгори (Грузия)	27.70	26.40	<u>1.30</u>	13.21	12.90	<u>0.31</u>	26.19	24.00	<u>2.19</u>	21.54	23.60	<u>2.06</u>

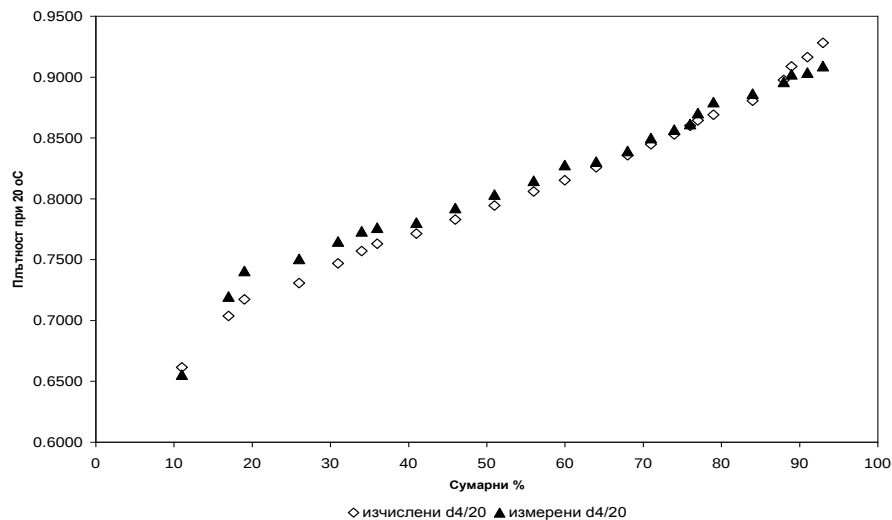
1.2. Симулиране разпределението на относителната плътност на различни видове нефт

Съществуват два основни начина за описание на разпределението на плътността на нефт – метод на Рирази за експериментално определени плътности на фракции и метод, използващ допускането: K_w фактор на нефт = K_w фактор на всяка негова фракция за изчисляване на плътността на фракцията на база известната и $T_{ав}$, общата плътност на нефт и $T_{ав}$ на нефт. Разпределението на плътността в температурния интервал на кипене на нефта се осъществява чрез метода на Рирази (K_w + метод на Рирази).

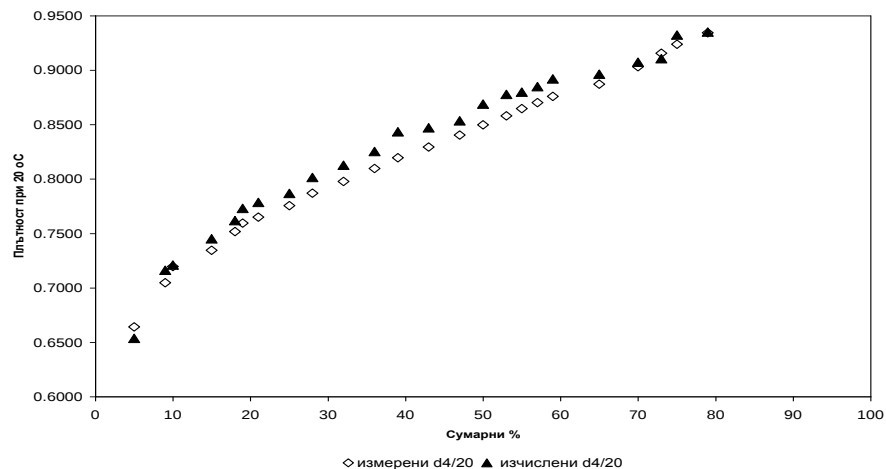
Таблица 8. Стойности на параметрите $A_{d_{20}^4}$ и $B_{d_{20}^4}$ на изследваните видове нефт, изчислени със сравняваните методи.

Нефт	Метод на Рирази				Kw + метод на Рирази	
	С две неизвестни		С едно неизвестно			
	A _{d₂₀} ⁴	B _{d₂₀} ⁴	A _{d₂₀} ⁴	B _{d₂₀} ⁴	A _{d₂₀} ⁴	B _{d₂₀} ⁴
Кумкол (Казахстан)	0.098	3.833	0.179	3.000	0.519	2.884
Зайкински	0.027	5.061	0.133	3.000	0.329	2.988
РЕС 2	0.199	3.975	0.375	3.000	0.694	3.597
Средна проба ЛНХБ, март 2003	0.161	3.840	0.285	3.000	0.595	3.112

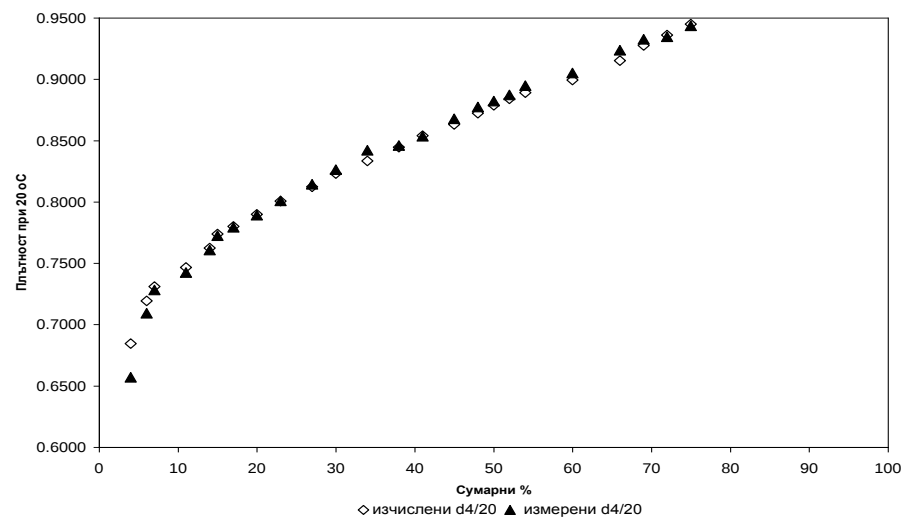
Фиг. от 1 до 4 представят графично плътностите, изчислени по метода на Рирази с две неизвестни и измерените плътности при 20 °C на фракциите от четирите нефта, показани в табл. 2.



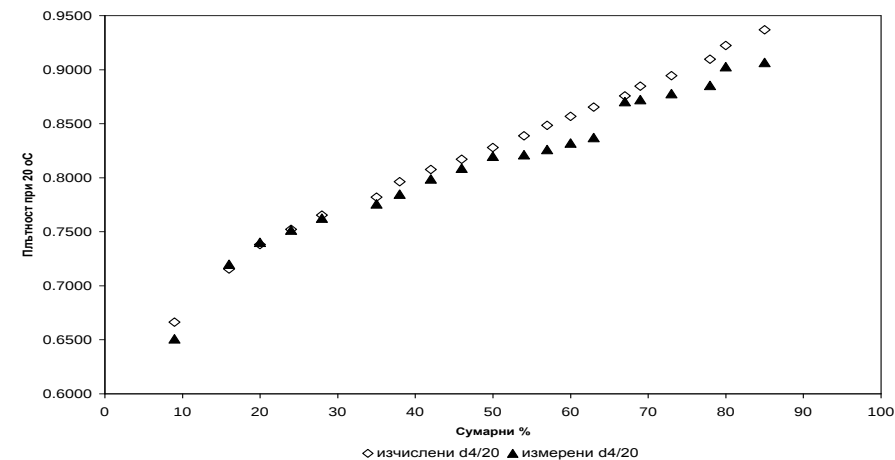
Фиг. 1. Изчислени, приемайки постоянен K_w и прилагане у-е (8) сравнени с измерени плътности на фракции от Зайкински нефт



Фиг. 3. Изчислени, приемайки постоянен K_w и прилагане у-е (8) сравнени с плътности на фракции от Средна проба ЛНХБ, март 2003



Фиг. 2. Изчислени, приемайки постоянен K_w и прилагане у-е (8) сравнени с измерени плътности на фракции от REC 2



Фиг. 4. Изчислени, приемайки постоянен K_w и прилагане у-е (8) сравнени с измерени плътности на фракции от нефт Кумкол

В табл. 9. са представени отклоненията, като средноаритметична сума от изчислената минус експерименталната стойност на относителната плътност за всяка от четирите фракции, на които са разделени изследваните четири вида нефт (от табл. 2).

Таблица 9. Сравняване на точността на методите на Рирази и K_w + метод на Рирази при предсказване на експерименталните стойности на плътностите.

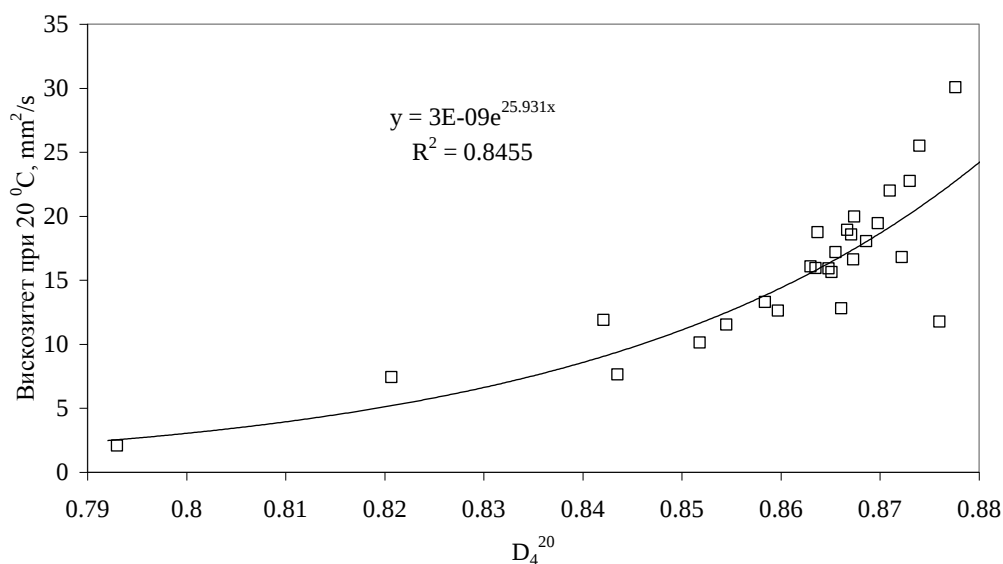
Нефт	Метод на Рирази				Kw + метод на Рирази	
	С две неизвестни		С едно неизвестно			
	АСО	% АСО	АСО	% АСО	АСО	% АСО
Кумкол (Казахстан)	0.0022	0.29	0.0086	1.11	0.0037	0.48
Зайкински	0.0023	0.30	0.0164	2.12	0.0145	1.92
РЕС 2	0.0018	0.23	0.0120	1.50	0.0039	0.50
Средна проба ЛНХБ, март 2003	0.0038	0.48	0.0107	1.34	0.0118	1.50
Средно аритметично	0.0025	0.32	0.0119	1.52	0.0085	1.10

Резултатите от табл. 9 показват, че не е възможно да се постигне приетата от стандарта EN ISO 3675 възпроизводимост (1.2 kg/m^3 за плътност, измерена при $15^\circ\text{C} \approx 0.0012$ относителна плътност – EN ISO 3675). Най-близко, обаче до допустимото отклонение са резултатите получени по метода на Рирази с две неизвестни. Ако плътностите на тесните нефтени фракции не са определени експериментално, разпределението на плътността с $\text{АСО} \pm 0.0085$ от експерименталното, може да се определи по метода с постоянен K_w фактор и метод на Рирази. Стойностите на двата параметъра и разпределението на плътността са показани в табл. 10. Високите стойности на коефициентите на корелация ($R^2 = 0.99$) потвърждават валидността на модела за изчисляване на разпределението на плътността при изследваните от нас видове нефт. Изчисленият параметър $B_{d_{20}^4}$, обаче варира в интервала 2.87 – 6.56 и за тези видове нефт е различен от определената от Рирази постоянна стойност 3.

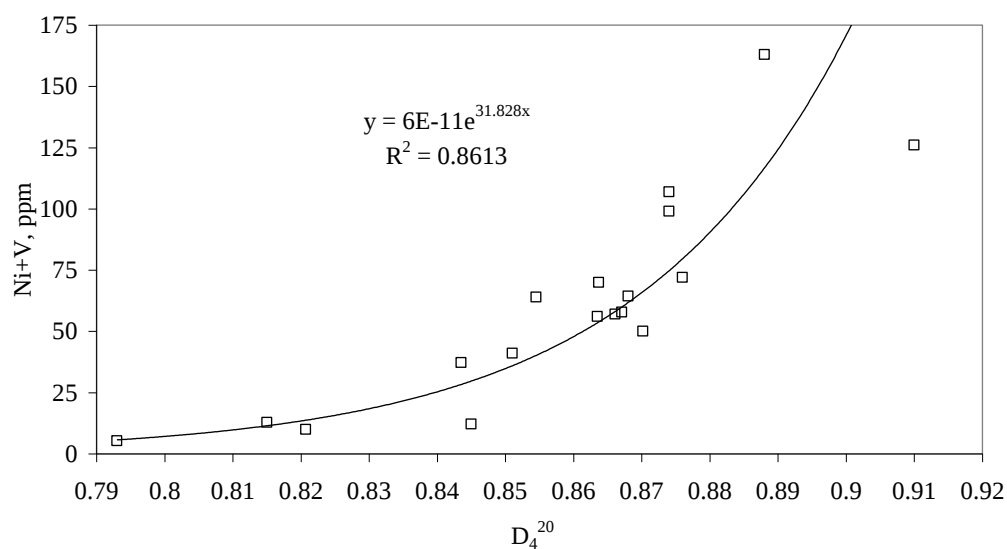
Таблица 10. Разпределение на относителната плътност (d_4^{20}) на изследваните видове нефт.

Нефт	5%	10%	30%	50%	70%	90%	95%	98%	A _s	B _s	R ²
Арабски среден нефт (АСН)	0.7213	0.7213	0.8364	0.8924	0.9474	1.0239	1.0590	1.0974	0.79	3.60	0.9992
Бузачински(Западен Сибир)	0.7620	0.7947	0.8627	0.9076	0.9500	1.0064	1.0316	1.0586	0.70	4.80	0.9997
Суецки залив	0.7300	0.7639	0.8373	0.8880	0.9370	1.0041	1.0346	1.0676	0.69	3.96	0.9998
Тежък Ирански	0.7002	0.7375	0.8246	0.8889	0.9541	1.0473	1.0912	1.1397	0.87	3.05	0.9998
Боури(Либия)	0.7458	0.7816	0.8586	0.9114	0.9622	1.0314	1.0627	1.0966	0.88	4.09	0.9998
Тежък Урал	0.7474	0.7833	0.8605	0.9133	0.9641	1.0332	1.0645	1.0983	0.89	4.11	0.9997
Иракски	0.6858	0.7193	0.7977	0.8556	0.9143	0.9982	1.0377	1.0814	0.63	3.05	0.9998
Кумкол (Казахстан)	0.6703	0.7015	0.7760	0.8320	0.8894	0.9725	1.0119	1.0557	0.52	2.88	0.9998
Кувейтски	0.7091	0.7462	0.8314	0.8932	0.9552	1.0428	1.0837	1.1287	0.87	3.24	0.9998
Лек Арабски	0.7213	0.7530	0.8215	0.8686	0.9142	0.9763	1.0046	1.0351	0.53	4.01	0.9987
Лек Азерски(Каспийско море)	0.6920	0.7251	0.8013	0.8568	0.9125	0.9913	1.0281	1.0687	0.60	3.21	0.9998
Лек Ирански	0.6972	0.7317	0.8111	0.8688	0.9268	1.0090	1.0474	1.0896	0.69	3.21	0.9998
Сиртика(Либия)	0.6686	0.6996	0.7735	0.8291	0.8862	0.9690	1.0083	1.0520	0.51	2.87	0.9999
Лек Сибирски	0.6958	0.7283	0.8019	0.8548	0.9075	0.9815	1.0158	1.0535	0.56	3.36	0.9998
Лек Сирийски	0.7165	0.7459	0.8087	0.8514	0.8924	0.9480	0.9732	1.0003	0.39	4.19	0.9998
РЕС 1	0.7239	0.7587	0.8354	0.8890	0.9413	1.0136	1.0467	1.0827	0.74	3.74	0.9998
Сирийски	0.7506	0.7900	0.8763	0.9362	0.9945	1.0747	1.1113	1.1510	1.20	3.83	0.9997
Тенгиз(Каспийско море)	0.6675	0.6950	0.7583	0.8046	0.8511	0.9172	0.9482	0.9823	0.33	3.17	0.9998
Пристанище Туапс(Черно море)	0.7093	0.7419	0.8144	0.8654	0.9155	0.9849	1.0168	1.0516	0.58	3.64	0.9997
Тунис	0.7041	0.7346	0.8018	0.8487	0.8945	0.9578	0.9867	1.0182	0.45	3.75	0.9999
Урал	0.7142	0.7479	0.8226	0.8751	0.9267	0.9982	1.0310	1.0668	0.65	3.64	0.9998
Урал +мазут	0.7339	0.7683	0.8426	0.8938	0.9432	1.0107	1.0414	1.0747	0.73	4.00	0.9998
Зайкински	0.6590	0.6860	0.7495	0.7966	0.8447	0.9137	0.9462	0.9823	0.33	2.99	0.9999
Азерски(Каспийско море)	0.7189	0.7497	0.8160	0.8615	0.9053	0.9650	0.9921	1.0214	0.47	4.07	0.9994
РЕС 2	0.7152	0.7496	0.8261	0.8801	0.9332	1.0069	1.0408	1.0779	0.69	3.60	0.9996
Средна проба ЛНХБ, март 2003	0.6867	0.7197	0.7963	0.8526	0.9094	0.9903	1.0283	1.0702	0.60	3.11	0.9993
Самгори(Грузия)	0.6897	0.7203	0.7894	0.8389	0.8880	0.9569	0.9889	1.0239	0.46	3.40	0.9994
Тюленово (България)	0.7928	0.8198	0.8728	0.9062	0.9366	0.9757	0.9927	1.0107	0.40	6.56	0.9998

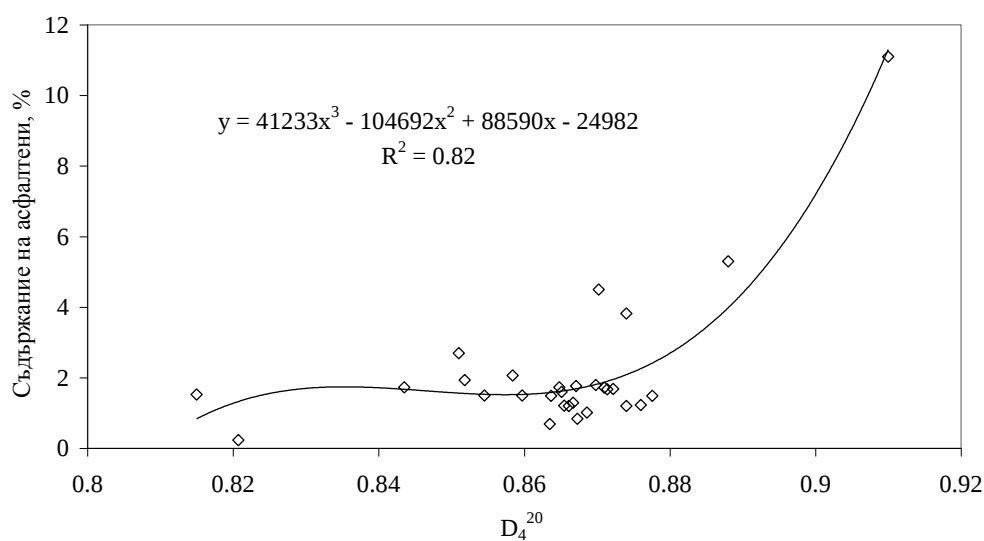
На фиг. от 5 до 8 за първи път количествено са представени някои зависимости между основни свойства на изследваните от нас суровини. Те показват, че специфичната плътност на нефта корелира с вискозитета, съдържанието на метали и асфалтени, и че плътността и вискозитета са параметри с много голямо значение за характеризирането му.



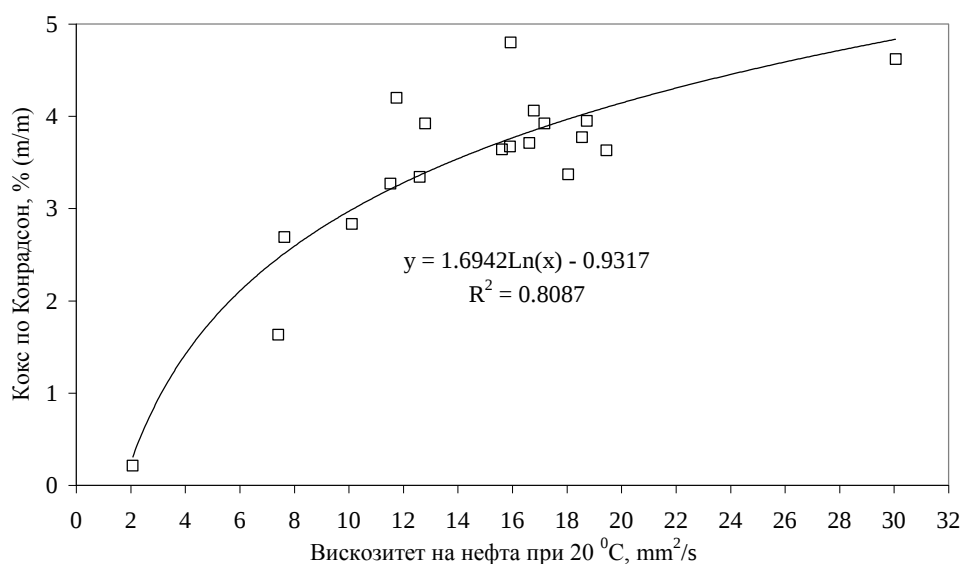
Фиг. 5. Зависимост на вискозитета от специфичната плътност.



Фиг. 6. Зависимост на съдържанието на метали от специфичната плътност.



Фиг. 7. Зависимост на съдържанието на асфалтени от специфичната ПЛЪТНОСТ.

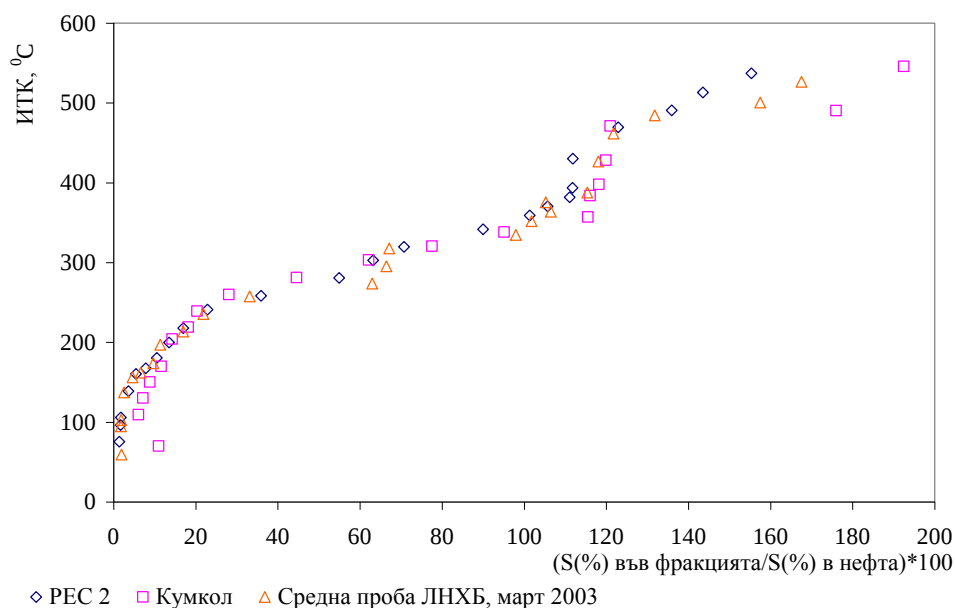


Фиг. 8. Зависимост на съдържанието на кокс по Конрадсон от вискозитета.

1.3. Симулиране разпределението на сяра за различни видове нефт

Съдържанието на сяра, определено по EN ISO 14596+AC, на три от изследваните от нас видове нефт: ПЕС 2 (1.45 %); Кумкол - Казахстан (0.18 %) и Средна проба ЛНХБ, март 2003 (1.21 %) и техни фракции беше представено в табл. 3.

Изчисленото (с публикувани, в литературата корелации) съдържание на сяра във фракциите от горните три вида нефт се различава от експерименталните стойности (АСО) със съответно: 0.67 % при РЕС 2; 1.02 % при Кумкол и 0.83 % при Средна проба ЛНХБ, март 2003. На база експериментални данните за сярата, представени в табл. 3 изведохме зависимост по следния начин:



Фиг. 9. Процентно съдържание на сяра в тесни нефтени фракции спрямо процентно съдържание на сяра в нефта, изразено в %.

Разпределението на сяра (фиг. 9) в нефта е разделено на четири температурни интервала (нк – 300 °C, 300 °C – 400 °C, 400 °C – 540 °C и над 540 °C) защото за всеки от тези интервали може да се изведе зависимост, описваща връзката между температурата на кипене на фракцията и съдържанието на сяра в нея, спрямо това в нефта, с коефициент на корелация (R^2) > 0.98.

Беше установено, че за изследваните суровини (табл. 3), съдържанието на сяра (фиг. 9) във фракциите може да се представи в следния вид:

За фракции, кипящи в интервала нк - 300 °C

$$\text{Съдържание на сяра} = \frac{0.2988 \exp(0.0185 T_b)}{100} S_{CO}, \% \quad (3)$$

За фракции, кипящи в интервала 300 °C - 400 °C

$$\text{Съдържание на сяра} = \frac{-0.0022 T_b^2 + 2.0996 T_b - 371.57}{100} S_{CO}, \% \quad (4)$$

За фракции, кипящи в интервала 400 °C - 540 °C

$$\text{Съдържание на сяра} = \frac{29.4185 \exp(0.0031 T_b)}{100} S_{CO}, \% \quad (5)$$

където T_b - крайна температура на кипене на фракцията по ИТК, °C; S_{CO} - съдържание на сяра в нефта, %.

Съдържанието на сяра във фракции, кипящи над 540 °C за горните три вида нефт е два пъти по-голямо от това в нефта.

Уравнения от (3) до (5) изчисляват съдържанието на сяра в нефтени фракции от РЕС 2; Кумкол и Средна проба ЛНХБ, март 2003 с АСО от експерименталните стойности съответно: 0.02 %; 0.02 % и 0.06 %. Изведените уравнения подобряват точността при изчисляване съдържанието на сяра в нефтени фракции в сравнение с публикуваните зависимости.

2. Влияние на нефта върху окислителна стабилност на нефтени дизелови горива с биодизелова добавка и съдържанието на бензен в автомобилни бензини

2.1. Влияние на нестабилизирана биодизелова добавка върху окислителната стабилност на нефтено дизелово гориво

Разработеното от нас модифициране на метода EN ISO 12205, във връзка с невъзможността да се определят количествено, образуваните полярни високомолекулни съединения, се състои в следната процедура: 100 ml от третираното в условията на EN ISO 12205 гориво се филтрува и се смесва с 400 ml *i*-октан. В резултат на това се утаяват полярните

високомолекулни съединения, образувани в процеса на стареене. Сместа се филтрува през отделен чифт филтри, а получената утайка свидетелства за наличието им. Това се обяснява с разтворимостта на образуваните високомолекулни съединения в биодизела. Разреждането с неполярен разтворител, като например *i*-октан води до утаяването на тези уплътнени продукти. Те са третия вид утайка и заедно с филтруемите и полепналите образуват общо неразтворими вещества. Този вид утайки са крайна степен на окисление на органичните съединения от смесите „биодизел – нефтено дизелово гориво” и зависят от условията на изпитването. Възможно е при провеждане на теста при по-твърди условия (повишаване на: температурата; наличието на кислород; продължителността; наличието на метали и др.), да се образуват допълнителни количества утайки. В настоящата работа се акцентира върху определянето на потенциала за образуване на допълнително неразтворими вещества по следния начин. След филтруване на третираната проба, преди промиването на филтрите с разтворител се взима проба от филтрат и се подлага на допълнителни анализи. Определя се плътност при 15 °C, кинематичен вискозитет при 40 °C, киселинно число (TAN), пероксидно число и йодно число.

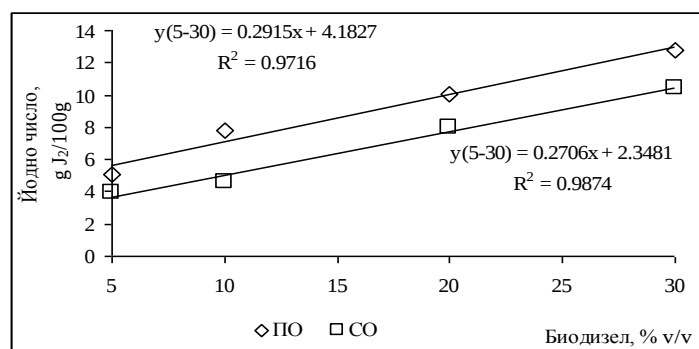
За определяне влиянието на стабилизирана и нестабилизирана биодизелова добавка върху стабилността на смесите „биодизел – нефтено дизелово гориво” се проведе изследване в две фази - влияние на: количеството биодизел и антиоксидант.

Като изходни суровини (табл. 11) за блиндирането са използвани нестабилизираният биодизел от рапично масло, съхраняван в резервоар за период от три месеца и стандартно (по EN 590) нискосернисто дизелово гориво. Конвенционалното гориво е получено при преработване на нефт тип Урал (РЕС), детайлно характеризирани с помощта на алгоритъма от т. 1.

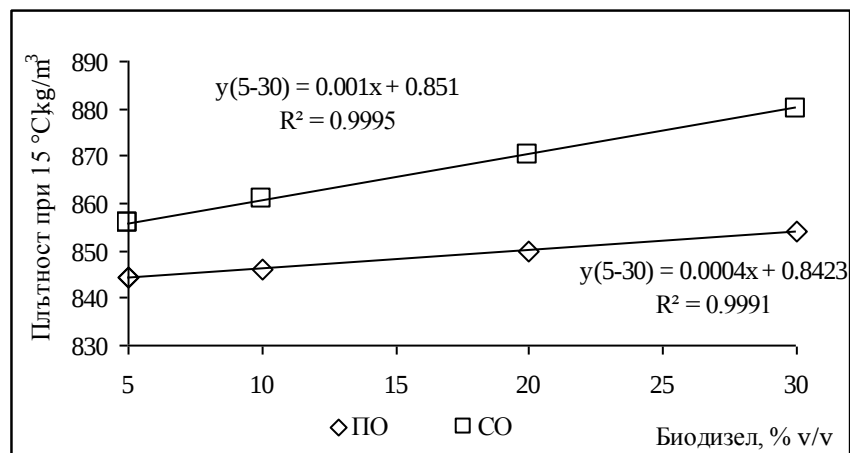
Таблица 11. Физико-химични свойства и методи за анализ на дизелово гориво и FAME.

Показател	Единица на измерване	Стойност		Методи за изпитване
		Дизел. г-во	Биодизел	
Плътност при 15°C	kg/m ³	841.1	886.3	EN ISO 3675
Цетаново число	-	51.0	54.0	EN ISO 5165
Цетанов индекс	-	49.3	-	EN ISO 4264
Съдържание на сяра	mg/kg	45.5	6.5	EN ISO 14596+AC
Пламна температура	°C	73.5	177	EN ISO 2719
Коксов остатък (на 10 % об. остатък от дестилация)	% (m/m)	0.01	-	EN ISO 10370
Пепел	% (m/m)	0.001	0.008	EN ISO 6245
Корозия на медна пластинка (3 h при 50 °C)	class	1a	1a	EN ISO 2160
Кинематичен вискозитет при 40°C	mm ² /s	2.60	4.11	EN ISO 3104
Съдържание на вода	mg/kg	26	310	EN ISO 12937
Общи онечиствания	mg/kg	4.0	9.8	EN 12662
Стабилност на окисление	g/m ³	8	3.78*	EN ISO 12205
Смазочна способност (wsd 1,4) при 60 °C	µm	421	-	ISO 12156-1
Полициклични аренови въглеводороди	% (m/m)	5.9	-	EN 12916
Дестилационни характеристики - до 250 °C дестилат, - до 350 °C дестилат - 95 % (V/V) дестилат до	% (v/v) % (v/v) °C	39 98.5 337	- - -	EN ISO 3405
Гранична температура на филтруемост през студен филтър (CFPP)	°C	минус 18	минус 5	EN 116
Киселинно число	mg KOH/g	0.025	0.107	ASTM D 664
Съдържание на пероксиди	%	0,0035	1,4321	GOST 10003-90
Йодно число	g J ₂ /100g	0.31	62.5	ASTM D 1959
Съдържание на метанол	% (m/m)	-	0.05	EN 14110
Общ глицерин	% (m/m)	-	0.159	EN 14105
Съдържание на естери	% (m/m)	-	99.4	EN 14103

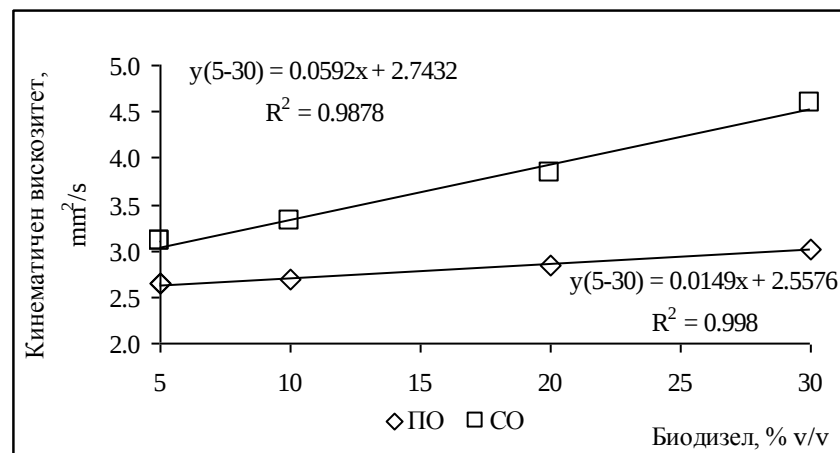
* - Окислителната стабилност на биодизела е определена по EN 14112, h.



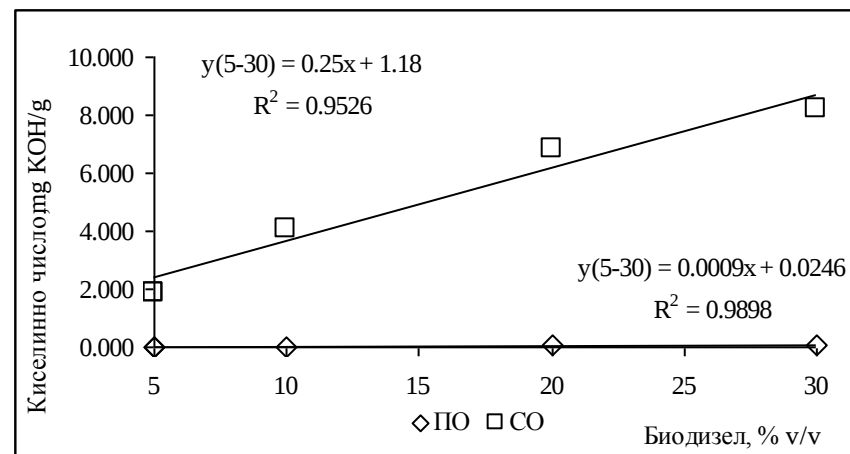
Фиг. 10. Влияние на концентрацията на биодизел върху йодното число на смесите преди (ПО) и след окисление (СО).



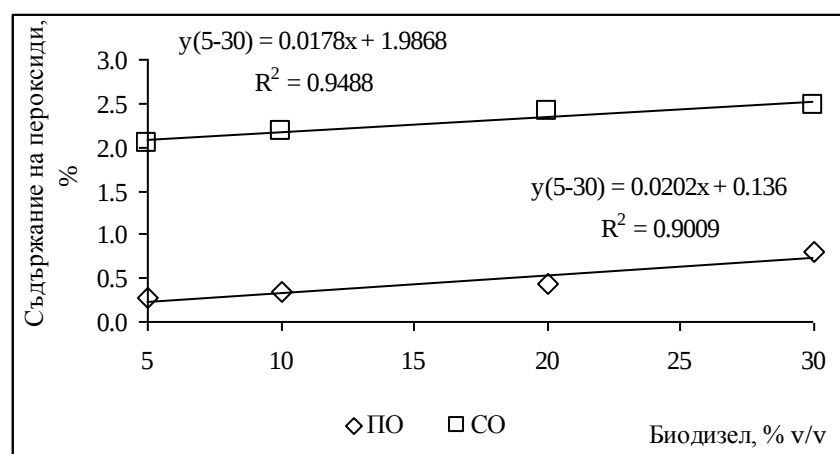
Фиг. 11. Влияние на концентрацията на биодизел върху плътността на смесите преди (ПО) и след окисление (СО).



Фиг. 12. Влияние на концентрацията на биодизел върху вискозитета на смесите преди (ПО) и след окисление (СО).



Фиг. 13. Влияние на концентрацията на биодизел върху киселинното число на смесите преди (ПО) и след окисление (СО).



Фиг. 14. Влияние на концентрацията на биодизел върху съдържанието на пероксиди в смесите преди (ПО) и след окисление (СО).

Тъй като, смесите с повече от 5 % v/v са по-слабо изучени, обект на изследванията бяха четири смеси с концентрация на биодизел от 5 до 30 % v/v. Те са анализирани преди, и след окисление по EN ISO 12205.

Фиг. 10 - 14 показват, че в рамките на точността на използваните методи, измененията при окислението на смесите са пропорционални на повишаването на концентрациите на биодизел.

Трябва да се има предвид, че показателите на пробите след окисление (CO) са определени след като от тях са отделени неразтворимите вещества, т.е. те не отразяват количествено първичните и вторични продукти на окисление, които в условията на теста са се трансформирали в утайки. Промените в свойствата може да се обяснят количествено, с помощта на наклоните на съответните прави, показани на фиг. 10 ÷ 14.

Понижаването на наклона на правата за показателя „йодно число” след окисление (фиг. 10.) от само 7.7 % потвърждава, че изменението на общата ненаситеност (определена от наличието на алкени и ненаситени естери), в хода на окислителния процес, се влияе основно от състава на биодизела в сместа и се запазва почти постоянно при повишаване на концентрацията му.

Наклона на правата линия за показателя „киселинното число” след окисление нараства значително. Това означава, че рязкото повишаване на вторични продукти на окисление с киселинна функционална група в молекулата, се дължи предимно на разпадането и взаимодействието между първичните продукти на окисление или на взаимодействието им с нефтените въглеводороди. Този показател за смесите преди окисление, запазва своята ниска стойност независимо от нарастващата концентрация на биодизеловата добавка – фиг. 13. Следователно съдържанието на пероксиди (фиг. 14) представлява само част от действително образувалите

се първични продукти на окисление, а останалите са претърпели процеси на разпадане и взаимодействие помежду им с последвало трансформиране в съединения с висока молекулна маса. Подобна зависимост (по-слабо изразена) се наблюдава и за другите свойства, свързани с образуването на вторични продукти на окисление - за плътността, повишаването на наклона на правата след окисление е 150 %, а за вискозитета - 297 % (фиг. 11 и фиг. 12). Тези данни потвърждават разпадането на хидропероксидите и протичането на окислителна полимеризация с образуване на високомолекулни съединения.

Зависимостта на съдържанието на пероксиди от концентрацията на биодизел в смесите преди (ПО) и след окисление (СО) се описва от почти успоредни линии ($\text{Наклон}_{\text{ПО}} = 0.0202$ и $\text{Наклон}_{\text{СО}} = 0.0178$). Понижението на наклона на правата след окисление на пробите е 12 %. Това означава, че образуването на пероксиди, при окислението е свързано с концентрацията на биодизела в смесите му с нефтеното гориво, т.е. при повишаване количеството на биодобавката нарастването на съдържанието на пероксидите се забавя. Увеличаването на биодобавката предизвиква по-висока скорост на разпадане и взаимодействие на пероксиди, в резултат на което, част от тях се трансформират във вторични продукти на окисление и следователно методът за определяне на пероксидно число регистрира по-малко нарастване в смесите с 30 % v/v в сравнение със смесите с 5 % v/v биодизел.

Получените от нас резултати за окислителните промени в смесите с до 30 % v/v биодобавка, потвърждават известния механизъм: образуване на хидропероксиди и спрегнати диени (първични продукти на окисление); разпадане и взаимодействие на първичните продукти с образуване на вторични продукти – алдехиди, алифатни алкохоли, органични киселини с

къса въглеродна верига и техни естери, полярни съединения с висока молекулна маса и смоли.

Изискването за стабилност на окисление за дизелово гориво с биодизелова добавка в EN 590 се отнася за общото количество на утайките, образувани в резултат на нагряване и продухване на пробата с кислород. За да се изясни как влияе това върху получените резултати, в табл. 12 с делта (Δ) е означена разликата в стойностите на коментираните по-горе показатели за смесите ПО и СО.

Таблица 12. Изменение на показателите, характеризиращи окислителната стабилност на дизелови горива с различна концентрация на биодизелова добавка.

Биодизел, % v/v	Неразтв. веществ- ва, g/m ³	Общо неразтв. веществ- ва, g/m ³	Δ				
			Йодно число, g J ₂ /100g	Плътност при 15 °C, g/cm ³	Кинемат. вискозитет, mm ² /s	Киселинно число, mg KOH/g	Съдърж. на пероксиди, %
5	37.14	155.14	1.08	0.0113	0.45	1.837	1.7622
10	237.43	237.43	3.22	0.0147	0.62	4.012	1.8418
20	578.29	578.29	2.05	0.0203	0.98	6.815	1.9642
30	358.57	1124.57	2.35	0.0259	1.57	8.148	1.6791

Стойностите на Δ (табл. 12) показват слабо повишаване при образуването на първични продукти на окисление (Δ пероксиди) за смеси с до 20 % v/v биодизел. За сместа с 30 % v/v Δ намалява, но образуването на вторични продукти на окисление (Δ киселинно число и Δ вискозитет) нараства с повишаване концентрацията на биодизел. Това означава, че за сместа с 30 % v/v биодизел, разпадането на ROOH протича с по-висока скорост в сравнение с пробите с по-ниските концентрации.

За да опишем математическата зависимост между зависимата - у (количество на неразтворимите вещества) и независимите - х (промяната на показателите) променливи, беше използван регресионният модел, интегриран в програмата Excel. При регресионния анализ (данните за у – 2^{ра} колона от ляво от табл. 12) промените на показателите „плътност” и

„съдържание на пероксиди” бяха изключени от модела (регресионен коефициент 0) и беше получено следното уравнение:

$$\text{Insol.} = 79.50529 + 204.6308 \cdot \Delta \text{TAN} - 809.261 \cdot \Delta \text{Visc.} - 50.0971 \cdot \Delta \text{IV} \quad (6)$$

където $\text{Insol.} = \Sigma (\text{филтруемии полепнали утайки}) = \text{неразтворими вещества, g/m}^3$;

$\Delta \text{TAN} = \text{киселинно число}_{\text{CO}} - \text{киселинно число}_{\text{ПО}}, \text{ mg KOH/g}$;

$\Delta \text{Visc} = \text{вискозитет}_{\text{CO}} - \text{вискозитет}_{\text{ПО}}, \text{ mm}^2/\text{s}$;

$\Delta \text{IV} = |\text{йодно число}_{\text{CO}} - \text{йодно число}_{\text{ПО}}|, \text{ g J}_2/100\text{g}$

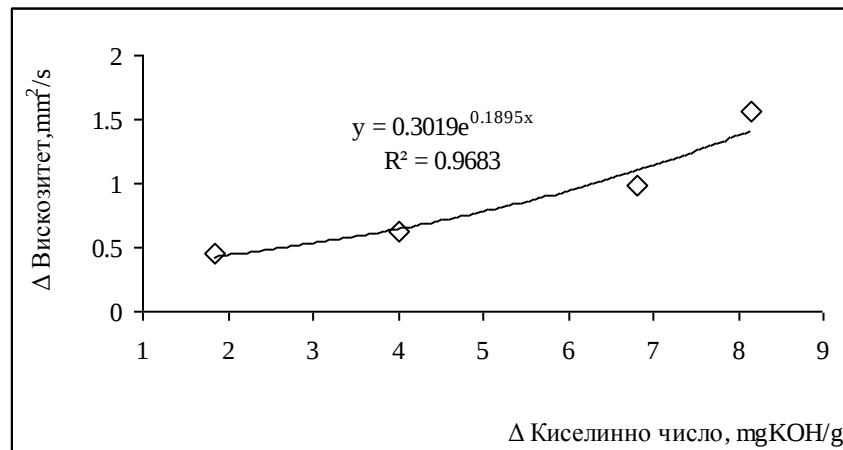
В уравнение (6) най-висока е стойността на коефициента пред променливата ΔVisc , което подсказва, че промяната на вискозитета (образуването на високомолекулни съединения) влияе най-силно върху образуването на утайки. За оценка на това наблюдение, следвайки предложеното от нас модифициране на метода за окисление, към окислените проби (филтрати) беше добавен *i*-октан и високомолекулните продукти бяха утаени. Регресията (данните за $y - 3^{\text{ра}}$ колона от ляво от табл. 12) отново отхвърли промяната на показателите „плътност” и „съдържание на пероксиди”:

$$\begin{aligned} \text{Total insol.} = & -229.348338 - 13.2360978 \cdot \Delta \text{TAN} + \\ & + 968.531862 \cdot \Delta \text{Visc.} - 25.0335999 \cdot \Delta \text{IV} \end{aligned} \quad (7)$$

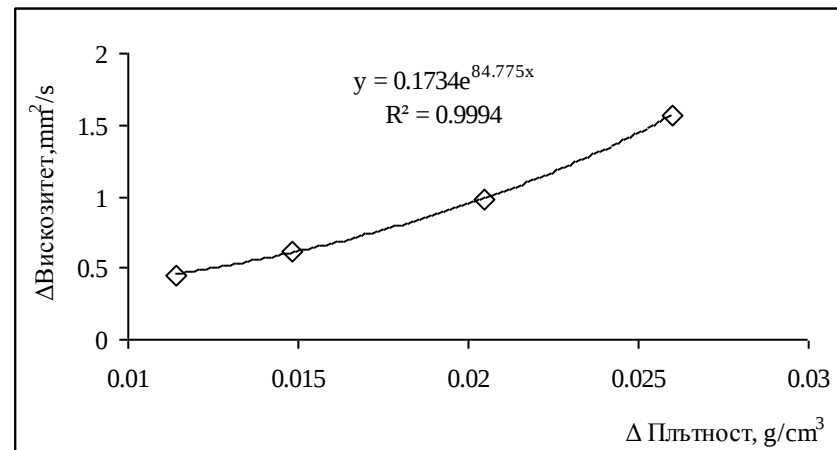
където показателите имат същия смисъл, както в уравнение (6), а $\text{Total insol.} = \Sigma (\text{филтруеми, полепнали утайки и неразтворими в } i\text{-октан съединения}) = \text{общо неразтворими вещества, g/m}^3$

Добавянето на количеството на неразтворимите в *i*-октан съединения към количеството на утайките показва още по-силно влияние на изменението на вискозитета върху количеството на общите утайки - коефициента пред ΔVisc нараства значително.

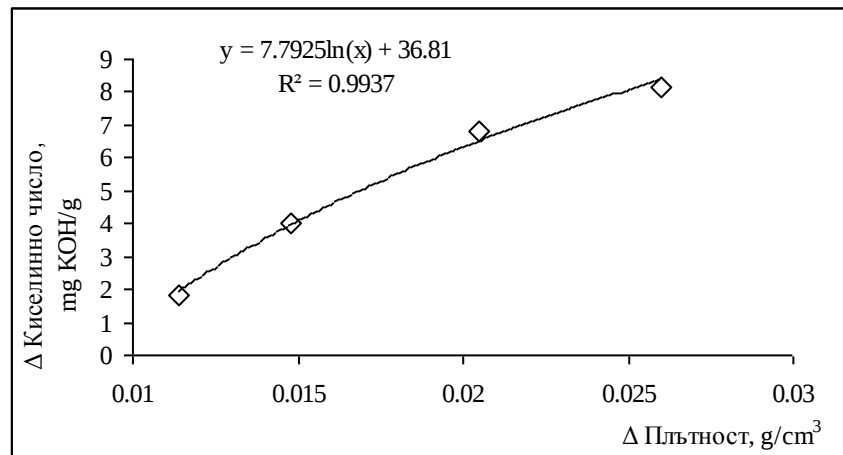
Фиг. 15 ÷ 18 илюстрират зависимостите между промените на показателите в окислените проби.



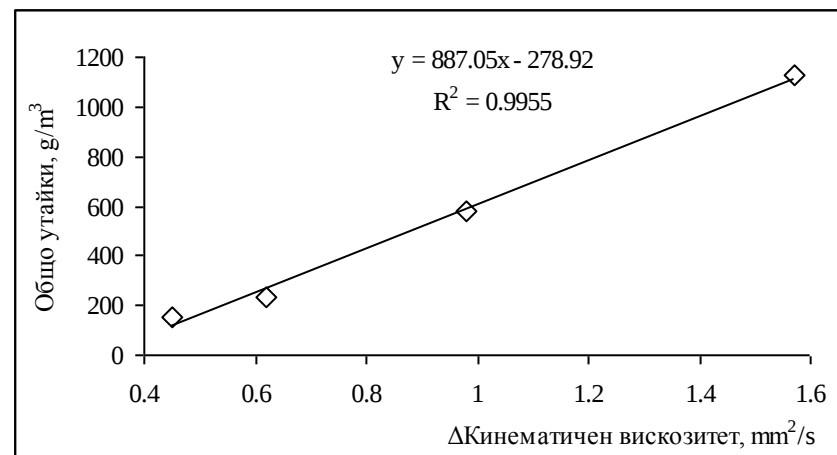
Фиг. 15. Връзка между нарастването на вискозитета и киселинното число.



Фиг. 16. Връзка между нарастването на вискозитета и плътността.



Фиг. 17. Връзка между нарастването на киселинното число и плътността.



Фиг. 18. Влияние на промяната на вискозитета върху образуването на утайки.

Връзката между нарастването на киселинното число и вискозитета (фиг. 16, $R^2 = 0.9683$) потвърждава, че образуването на полярните високомолекулни съединения е химически свързано с образуването на киселинни вторични продукти на окисление. Съединенията с киселинна функционална група и висока стойност на молекулната им маса са основна причина и за нарастването на плътността (фиг. 16, $R^2 = 0.9994$ и фиг. 17, $R^2 = 0.9937$).

Анализът на получените резултати показва, че смесите на дизеловото гориво от нефт тип Урал с нестабилизиран биодизел, неудовлетворяват изискването (максимална стойност - 25 g/m^3) на EN 590 за стабилност на окисление – табл. 12. Смесите с над 5 % v/v биодизел не покриват и изискването за показателя „плътност при 15 °C”. Последното несъответствие може да се преодолее чрез реформулиране на нефтеното гориво или – чрез промяна на границите на показателя в EN 590. Адитивното изчисляване на плътността на смесите „биодизел – нефтено дизелово гориво” показва, че реформулирането би трябвало да се осъществи чрез понижаване на плътността на нефтеното гориво към минимално допустимата от EN 590 (820 kg/m^3). При плътност при 15 °C на използвания биодизел – 886.3 kg/m^3 , неговата максимално допустима плътност за изготвяне на 30 % v/v биодизелова смес е 827.3 kg/m^3 . За стабилизиране на смесите са необходими антиокислителни добавки.

2.2. Влияние на стабилизирана биодизелова добавка върху окислителната стабилност на нефтено дизелово гориво

За стабилизиране на смеси „биодизел – конвенционално дизелово гориво”, бяха изследвани три фирмени антиокислителни присадки, представени в табл. 13.

Таблица 13. Свойства на фирмени антиокислителни присадки.

Антиокислителни присадки	Активен компонент		Физико-химични свойства			
	Тип	Съдържание, %	Вискозитет при 40 °C, mm ² /s	Плътност при 15 °C, kg/m ³	Пламна темп., °C	Темп. на течливост, °C
BioStable 403E	2,6-бис (1,1-диметилетил)-4-метилфенол	30-60	21	915	> 100	-18
Lubrizol 8417 A	2,6-бис (1,1-диметилетил)-4-метилфенол	70-79.9	7	930	88	-51
Kerobit TP 26	2,6-бис (1,1-диметилетил)-4-метилфенол; други алкилфеноли	75 25	8	940 (20 °C)	> 100	-

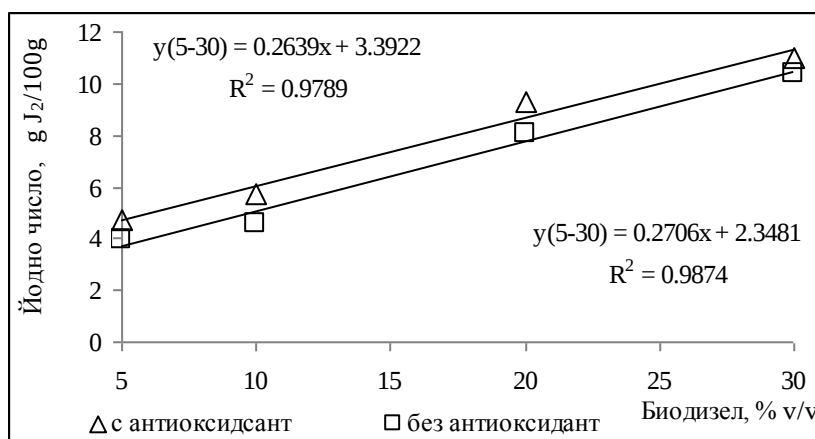
Високото съдържание на съединения, производни на хидроксибензен, определя присадките като антиоксиданти, прекъсващи първичните окислителните вериги. Приготвени бяха три проби биодизелови добавки, всяка от които беше легирана с по 250 ppm m/m от изследваните антиоксиданти и добавена в концентрация 5 % v/v в дизеловото гориво от табл. 11. Концентрацията на антиоксидантите беше избрана на база публикувана информация от фирмите производителки. Приготвените смеси бяха подложени на окисление по EN ISO 12205. Получените резултати (средни стойности от три паралелни изпитания) са посочени в табл. 14. Присадката, съдържаща най-много 2,6-дитрет. бутил-4 метилфенол (70 - 79.9 %) – йонол, Lubrizol 8417 A е най-ефективна, заради най-малкото количество образували се неразтворими вещества в легираната с нея проба.

Таблица 14. Неразтворими вещества в 5 % - ните смеси на биодизел, стабилизирани с антиокислителните присадки, в нефтеното гориво.

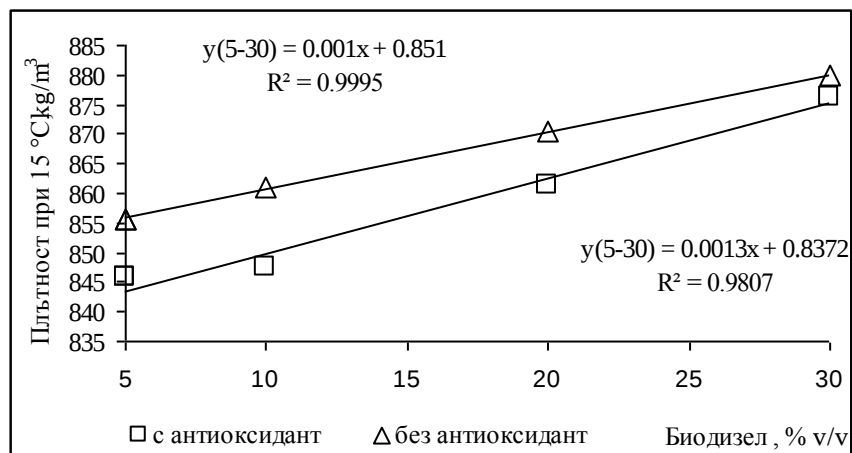
Антиокислителни присадки	BioStable 403E	Lubrizol 8417 A	Kerobit TP 26
Неразтворими вещества, g/m ³	8.25	3.71	7.43

С биодизеловата добавка, стабилизирана с 250 ppm m/m Lubrizol 8417 А, бяха изготвени четири смеси с дизеловото гориво, съдържащи 5, 10, 20 и 30 % v/v биодизел.

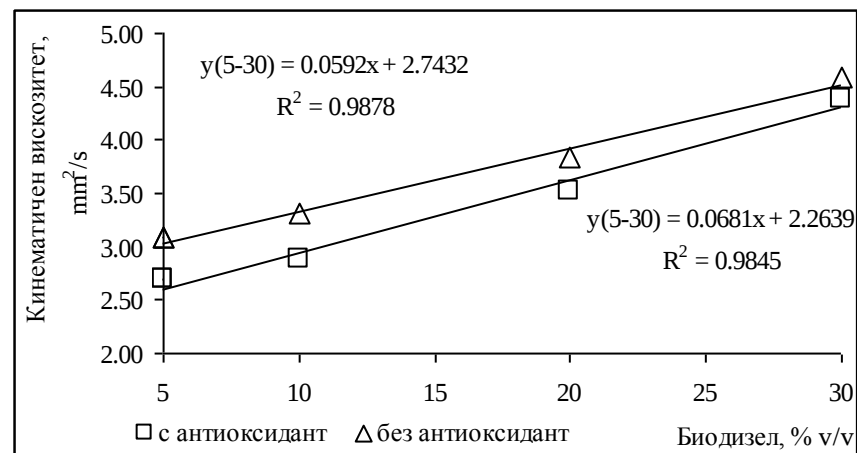
Промените, настъпили в стабилизираните, филтрирани и подложени на стареене (по EN ISO 12205) проби бяха сравнени с нестабилизираните, филтрирани и подложени на стареене проби (СО), представени по-горе на фиг. 10 ÷ 14.



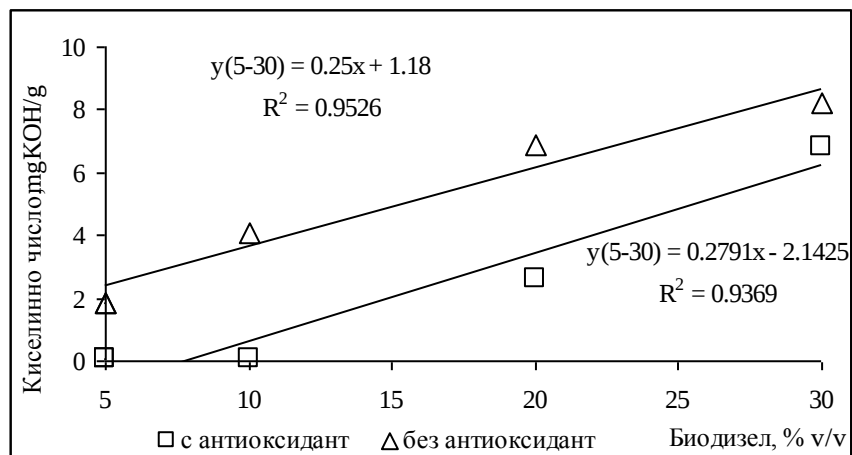
Фиг. 19. Влияние на антиокислителната присадка върху общата ненаситеност.



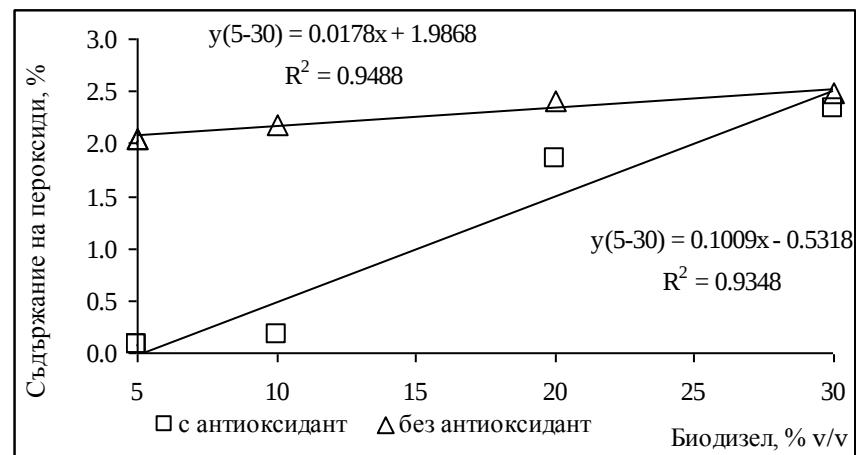
Фиг. 20. Влияние на антиокислителната присадка върху плътността.



Фиг. 21. Влияние на антиокислителната присадка върху вискозитета.



Фиг. 22. Влияние на антиокислителната присадка върху киселинното число.



Фиг. 23. Влияние на антиокислителната присадка върху образуването на пероксиди.

Зависимостите при стабилизираните проби са нелинейни, но за да може да се направи сравнението, те бяха апроксимирани с прави линии. Фиг. 19 ÷ 23 показват разликите между стабилизираните и нестабилизираните филтрати на смеси с еднакво съдържание на биодизел. Влиянието на антиоксиданта върху свойствата на филтратите също може да се обясни с наклона на правите, описващи зависимостта на по-горе изброените свойства от съдържанието на биодизел (от 5 до 30 % v/v) в сместа. Повишаването на наклоните на стабилизираните проби за показателите плътност (30 %), вискозитет (15 %) и киселинно число (12 %) показва, че при тези проби се забавя образуването на вторични продукти на окисление, със скорост умерено зависеща от концентрацията на биодизел в сместа. Поведението на антиоксиданта към първичните продукти на окисление силно зависи от съдържанието на биокомпонента (нарастване на наклона = 467 %). Колкото по-високо е съдържанието на стабилизирания с 250 ppm m/m Lubrizol 8417 А биодизел в сместа с нефтено дизелово гориво, толкова по-малко е понижението на количеството пероксиди. Затова при повишаване съдържанието на биокомпонент в смеси „биодизел – нефтено дизелово гориво”, концентрацията на антиоксиданта в биодизела трябва да се повиши. За първи път количествено се определят първичните продукти на окисление (изразени чрез съдържанието на пероксиди) във филтратите от окислено дизелово гориво с до 30 % v/v стабизиран биодизел и се тълкува зависимостта между съдържанието на пероксиди, и съдържанието на биокомпонент в смесите. Наличието на първични продукти на окисление във филтратите разкрива потенциала на смесите за образуване на допълнително количество неразтворими вещества (към тези посочени в табл. 15) при утежнени условия (повишаване на времето и температурата) на изпитание и експлоатация.

Табл. 15 представя количеството на неразтворимите вещества (сума от филтруеми и полепнали) и общо неразтворимите вещества (сума от филтруеми, полепнали и неразтворими в *i*-октан) образувани в окислените, легирани с 250 ppm m/m антиоксидант Lubrizol 8417 А проби.

С делта (Δ) е означена разликата преди (ПО) и след (СО) окисление, в абсолютни стойности на показателите: киселинно число; плътност при 15 °C; кинематичен вискозитет; йодно число и съдържание на пероксиди в горивните смеси за дизелови двигатели, съдържащи биодизелова добавка, стабилизирана с Lubrizol 8417 А.

Таблица 15. Изменение на показателите, характеризиращи окислителната стабилност на дизелови горива с различна концентрация на биодизелова добавка, третирана с 250 ppm m/m Lubrizol 8417 А.

Био- дизел, % v/v	Неразтв. вещест- ва, g/m ³	Общо неразтв. вещест- ва, g/m ³	Δ				
			Йодно число, g J ₂ /100g	Плътност при 15 °C, g/cm ³	Кинемат. вискози- тет, mm ² /s	Киселинно число, mg KOH/g	Съдърж. на пероксиди, %
5	3.71	3.71	0.34	0.0014	0.05	0.007	0.0333
10	0	0	2.08	0.0014	0.19	0.036	0.1259
20	14.28	14.28	0.79	0.0114	0.67	2.599	1.7468
30	287.15	301.15	1.75	0.0220	1.37	6.775	2.1620

Резултатите за стабилизираните проби бяха обработени регресионно. Промените в свойствата „вискозитет” и „плътност” бяха „отхвърлени” от зависимостта (8).

$$\text{Insol.} = 5.98911 + 75.61214 \cdot \Delta \text{TAN} - 108.83957 \cdot \Delta \text{PC} + 2.39988 \cdot \Delta \text{IV} \quad (8)$$

където ΔPC (съдържание на пероксиди) = $\text{PC}_{\text{CO}} - \text{PC}_{\text{ПО}}$, %, а останалите разлики имат същия смисъл, както в уравнение (6). Аналогична зависимост беше изведена и за общите утайки („Total insol.”):

$$\text{Totalinsol.} = 6.07431 + 79.49776 \cdot \Delta \text{TAN} - 114.78340 \cdot \Delta \text{PC} + 2.65144 \cdot \Delta \text{IV} \quad (9)$$

Добавянето на неразтворимите в *i*-октан съединения повишава количеството на общите утайки само за сместа, съдържаща 30 % v/v биодизел. Количеството от 250 ppm m/m, добавено към биодизела от рапично масло не е в състояние да предотврати образуването на полярни високомолекулни съединения в 30 % - ната смес.

По горните изследвания и успешното стабилизиране на смесите с до 20 % v/v биодизел бяха осъществени при използване на нискосернистото (45.5 ppm m/m) дизелово гориво. В литературата се посочва вероятност за повишаване нестабилността при смеси, изготвени с ултра нискосернисти (под 10 ppm m/m сяра) дизелови горива.

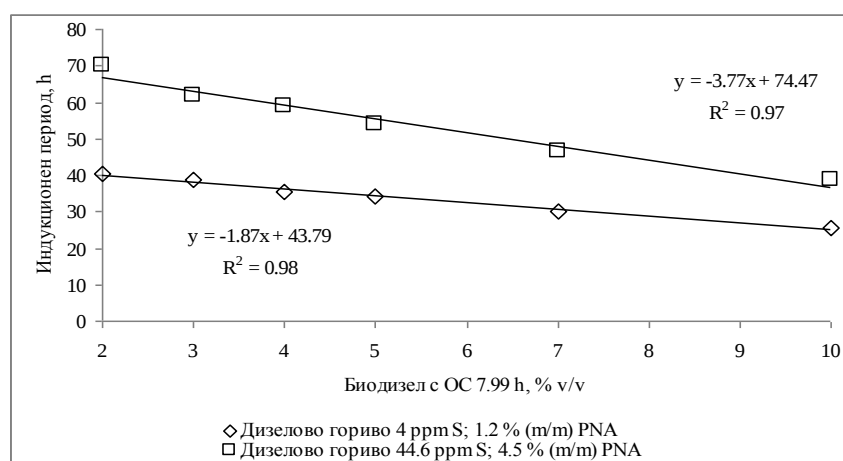
2.3. Влияние на компонентния състав на нефтено дизелово гориво върху окислителната му стабилност

Окислителната стабилност на нефтени дизелови горива, легирани с биодизелова добавка се определя от химичния строеж, както на използвания биодизел така и на конвенционалното дизелово гориво. Химичният състав на дизеловите горива зависи предимно от вида на нефта, използван за тяхното получаване и степента на хидрообезсерването им. Затова характеризирането на суровината за производство на нефтената част от сместа е от съществено значение за определяне и прогнозиране на окислителната и стабилност. Алгоритъм за характеризирането на различни видове нефт беше предложен в т. 1. Например, преработването на алканови видове нефт предполага производство на дизелово гориво с по-ниско съдържание на арени и следователно на производни на тиофена съединения (бензотиофени и дибензотиофени), а следователно и на по-нестабилни по отношение на окисление смеси с биодизел. В литературата серните съединения се определят като естествени инхибитори на

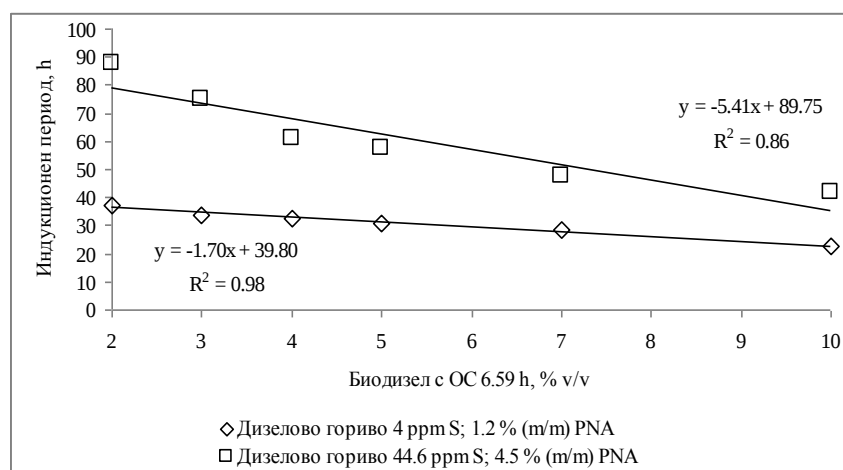
окислителния процес. Те забавят стареенето на горивото и ограничават образуването на киселини и утайки.

Ниското съдържание на полициклични арени, респективно висококипящи серни съединения в дизеловата фракция (дизелово гориво с ултра ниско съдържание на сяра), понижава индукционния период на биодизеловите смеси. За изясняване и математическо описание на тези наблюдения, бяха избрани и обработени литературни данни за дизелови горива с различно съдържание на сяра и полициклични арени. За по-лесно тълкуване бяха изведени линейни зависимости, които илюстрират влиянието на състава на дизеловото гориво върху окислителната стабилност (ОС) на смесите му с различна концентрация на биодизел. За определяне ОС на смесите е използван модифициран метод „Рансимат” (EN 15751). Според него, стабилни са горивата с индукционен период, не по-малко от 20 h, при 110 °C.

Фиг. 24 и 25 показват, че при понижаването в нефтеното гориво на съдържанието на полициклични арени - PNA (от 4.5 на 1.2 % m/m) и серни съединения (от 44.6 на 4 ppm m/m) в дизеловото гориво, индукционния период на смесите му с биодизел с ОС 7.99 h и 6.59 h се понижава средно, съответно, с 37.42 % и 48.43 %.



Фиг. 24. Влияние вида на дизелово гориво върху окислителна стабилност на смесите му с биодизелова добавка с окислителна стабилност 7.99 h при 110 °C.



Фиг. 25. Влияние вида на дизелово гориво върху окислителна стабилност на смесите му с биодизелова добавка с окислителна стабилност 6.59 h при 110 °C.

Понижаването на окислителната стабилност на смесите е най-силно при ниските концентрации на биодобавката, т.е. влиянието на сярата и полицикличните арени в дизеловото гориво върху ОС на смесите отслабва с повишаване съдържанието на биодизел. С повишаване на биодобавката, се повишава „консумацията“ на серни съединения за стабилизирането и, а тяхното количество в дизеловото гориво може да се окаже недостатъчно за поддържане ОС на сместа в началното равнище. Ниската стойност на наклоните на правите (-1.87 и -1.70) за ултра нискосернистите (4 ppm сяра) дизелови горива, отчитат по-слабо влияние на концентрацията на биодизел върху ОС на смесите, в сравнение с нискосернистите (44.6 ppm сяра) с наклони -3.77 и -5.41. По-стръмния наклон (-5.41), описващ по-нестабилния биодизел (ОС - 6.59 h при 110 °C), илюстрира по-голямата нужда от „консумация“ на серни съединения за неговото стабилизиране, в сравнение с по-стабилния (ОС - 7.99 h при 110 °C), при който „консумацията“ се описва с права с наклон -3.77. Резултатите, представени на фиг. 24 и 25 потвърждават още веднъж антиокислителния ефект на сероорганичните съединения, които са разрушители на хидропероксиди - вторични антиоксиданти.

2.4. Определяне на образуващите бензен компоненти

Инсталацията „КР” на рафинерията ЛНХБ има четири реактора, работещи последователно. Три са с неподвижен слой на катализатора и оперират при налягане 1.69 МПа и температура 480 °С – 511 °С. Последният е с непрекъсната регенерация на катализатора, работните му условия са: налягане 1.30 МПа и температура 527 °С – 543 °С. Табл. 16 представя въглеводородните състави на пет типични двойки проби хидроочистени и стабилизирани суровини и реформати.

Таблица 16. Въглеводороден състав на суровина и стабилизирани реформати от промишлена инсталация на ЛНХБ при преработване на нефт – РЕС.

Състав, % (v/v)	Сур.	Прод.	Сур.	Прод.	Сур.	Прод.	Сур.	Прод.
	Проба 1		Проба 2		Проба 3		Проба 4	
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<u>n-Алкани (n-A)</u>								
C ₃		0.44				0.19		0.46
C ₄		2.79		2.33		1.94		2.40
C ₅	0.23	3.29		2.30	0.01	2.17	0.02	2.98
C ₆	0.56	1.95	0.55	1.48	1.23	1.98	0.59	1.80
C ₇	6.63	1.81	7.02	1.75	5.38	2.04	6.45	1.63
C ₈	9.33	0.66	8.96	0.70	7.31	0.98	9.08	0.65
C ₉	7.85	0.12	6.97	0.15	6.69	0.26	7.29	0.15
C ₁₀	4.15	0.14	3.06	0.15	3.94	0.26	3.50	0.12
C ₁₁	0.69		0.37	0.45	0.53		0.49	
C ₁₂	0.04		0.02		0.02		0.05	
Общо n-алкани	29.48	11.20	26.95	9.31	25.11	9.82	27.47	10.19
<u>i-Алкани (i-A)</u>								
C ₄		1.36		1.16		0.89		1.27
C ₅	0.14	4.53		3.47		2.79		4.24
C ₆	0.17	4.49	0.17	3.56	0.51	3.81	0.24	4.21
C ₇	3.47	5.97	3.71	6.06	3.63	5.72	3.22	5.66
C ₈	9.72	2.67	8.37	2.98	9.44	4.00	10.55	2.83
C ₉	9.29	0.45	11.02	0.57	8.67	1.20	8.47	0.55
C ₁₀	7.10	0.15	7.73	0.02	6.95	0.18	7.48	0.03
C ₁₁	2.21	0.06	1.00	0.07	3.83		2.05	0.06
C ₁₂	0.05		0.01	0.07			0.04	0.02
Общо i-алкани	32.15	19.68	32.01	17.96	33.03	18.59	32.05	18.87
<u>Циклоалкани (ЦА)</u>								
C ₅	0.01	0.09	0.01	0.05		0.07	0.01	0.11
C ₆	1.14	0.35	1.41	0.20	1.27	0.34	1.34	0.46
C ₇	7.85	0.30	8.24	0.13	10.46	0.28	8.36	0.44
C ₈	7.13	0.35	9.48	0.25	8.06	0.27	7.37	0.55
C ₉	8.18	0.02	7.46	0.08	8.41	0.01	8.89	0.20
C ₁₀	1.51	0.10	1.18	0.05	1.32	0.05	1.64	0.10

Продължение на таблица 16.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₁₁	0.06		0.43		0.27		0.09	
C ₁₂		0.04	0.00	0.06		0.04		0.05
Общо циклоалкани	25.88	1.25	28.21	0.82	29.79	1.06	27.70	1.91
Арени (Ар)								
C ₆	0.09	1.50	0.09	1.80	0.07	1.62	0.10	1.76
C ₇	1.74	15.32	1.46	14.30	1.91	16.70	1.86	16.43
C ₈	4.63	23.74	4.03	24.23	4.43	25.19	5.27	24.11
C ₉	3.88	10.92	4.81	19.28	4.08	17.20	3.46	10.52
C ₁₀	1.97	14.60	2.16	9.77	1.49	7.95	1.94	15.02
C ₁₁	0.11	1.50	0.20	2.15	0.07	1.50	0.10	0.69
C ₁₂	0.07	0.29	0.08	0.38	0.02	0.37	0.05	0.50
Общо арени	12.49	67.87	12.83	71.91	12.07	70.53	12.78	69.03
Добив на реформат (C ₅ +), % (v/v)		83		84		83		83
ЦА (C ₅ + C ₆) + Ар (C ₆), % (v/v)	1.24		1.51		1.34		1.46	
Ар (C ₆), % (v/v)		1.50		1.80		1.62		1.76

От табл. 16 се вижда, че съдържанието на индивидуални аренови въглеводороди (C₇ – C₁₂) в реформата е по-високо в сравнение с това в суровината. Следователно скоростта на протичане на хидродеалкилиране на алкил-ареновите въглеводороди е минимална и можем да пренебрегнем тази химичната реакция, като производител на бензен. Приведените промишлени данни в табл. 16 потвърждават, че термодинамичното равновесие на реакцията е изместено към алкил-бензена, заради пониското налягане в реакторите за реформинг (1.30 МПа и 1.69 МПа) на ЛНХБ в сравнение с конвенционални инсталации (до 3.50 МПа). Бензенът, получен в резултат на дехидроциклизация на *n*-хексан също може да се пренебрегне, защото тази реакция протича сто пъти по-бавно от дехидрирането на циклохексан. Табл. 16 доказва, че скоростта на образуване на *n*-хексан е по-висока от тази на неговата конверсия в бензен и следователно количеството му в реформата се повишава. На база гореизложеното, можем да определим метилциклопентан – МЦП с нормална температура на кипене 71.8 °С, бензен – 80.1 °С и циклохексан – 80.7 °С, като образуващи бензен компоненти в условията на хибриден КР на ЛНХБ.

Между съдържанието на предшественици на бензен в суровината за реформинг и съдържанието на бензен в реформата, представено в табл. 16 е изведена зависимостта:

$$\text{Benzene}_{\text{ref.}} = \text{BP}_{\text{feed}} / (\text{RY}/100) \quad (10)$$

където $\text{Benzene}_{\text{ref.}}$ - съдържание на бензен в реформата, % v/v; BP_{feed} - съдържание на предшественици на бензен в суровината (метилциклопентан, циклохексан и бензен), % (v/v) ; RY - добив на реформат, % (v/v).

Двата основни подхода за понижаване концентрацията на бензен в реформата са: предварително отделяне на бензена и предшествениците му от суровината и следващо (пост) фракциониране на реформата. Пост-фракционирането осигурява най-точното регулиране. Обикновено реформатът се разделя в ректификационна колона, съдържаща от 40 до 50 тарелки на лек и тежък. Бензенът се натрупва в лекия реформат, а тежкия се подава директно към бензиновия пул за смесване. Осигуряването на пост-фракциониране на реформата, обаче, изисква големи инвестиционни разходи за проектиране и изграждане на ректификационна колона и прилежащото оборудване. Затова алтернативата - фракциониране на суровината за каталитичен реформинг, се изследва от редица автори. От суровината се отделя лек бензин - фракция „нк - 100 °C” по EN ISO 3405, в която се концентрират предшествениците. Лабораторната дестилация без ректификация, обаче, не представя действителните температури на кипене на компонентите в нефтената фракция. Следователно началото на кипене на суровината за инсталация „КР” (100 °C), определено по този метод, не може да гарантира максимално отделяне на бензените предшественици. Това твърдение може да се илюстрира с хроматографски състави и дестилационни характеристики на леки и тежки бензини, получени при

фракциониране с различна точност ($T_{\text{ТБ } 5 \% (v/v)} - T_{\text{ЛБ } 95 \% (v/v)}$) на две идентични проби дестилатни бензини - А и Б (съдържанието на бензенови предшественици и в двете проби е 5.30 % (v/v)). Данните показват, че независимо от идентичните фракционни състави (еднакви температури на кипене на нк, 5 % (v/v), 10 % (v/v) и дори 20 % (v/v) по EN ISO 3405) на тежките бензини, съдържанието на предшественици на бензен в тях е различно. Изхождайки от тези факти, следва да отбележим, че с повишаване точността на разделяне (от 12.9 °C на 29.0 °C) между лекия и тежкия бензин се понижава съдържанието на бензен образувачи компоненти в тежкия бензин - от 2.20 % (v/v) на 1.54 % (v/v). Технологично, точността на фракциониране може да се повиши чрез повишаване топлината в ребойлера на колоната и повишаване на нейната флегма т. е. чрез подобряване на масообменните и топлообменните процеси в колоната.

Целта на настоящия раздел е да представи проведеното компютърно симулиране на фракционирането на дестилатния бензин – суровина за каталитичен реформинг в ЛНХБ, чрез което са определени технологичните параметри за добив на максимално количество реформат с оптимална (по отношение на бензиновия пул) концентрация на бензен.

2.5. Определяне на максимално допустимата концентрация на бензен в реформата, която осигурява постигане на зададената от EN 228 стойност на показателя за стокови бензини (макс. 1 % v/v)

Видът на преработвания нефт определя съдържанието на предшественици на бензена в суровината за инсталация „КР”, а при технологичните условия на процеса, те се превръщат в бензен. Детайлното характеризиране и анализиране на използвания вид нефт (описано в т. 1),

може да се използва за прогнозиране на концентрацията на бензен в реформата, а следователно - и в общия бензинов пул на рафинерията.

Руската Експортна Смес - смес от индивидуални видове нефт, добивани в страните от бившия Съветски съюз, е типична суровина за европейските рафинерии. Анализът на ИТК на РЕС показва, че съдържанието на фракция „60 °C - 85 °C” (в който температурен интервал изкипяват въглеводородите с 6 въглеродни атома - потенциални прекурсори на бензен при каталитичен реформинг) е 9.5 % от фракция „нк - 180 °C”. Според публикувани данни, съдържанието на прекурсори на бензен във фракция „60 °C - 85 °C” за повечето видове нефт от страни от бившия Съветски съюз, варира в интервала 40 - 53 %. Това наблюдение се потвърждава и от нашите резултати за въглеводородния и фракционния състав на фракция „нк - 180 °C” от РЕС. В нашия случай съдържанието на предшественици на бензен може да се изчисли от експерименталните данни за съдържанието на фракция „60 °C - 85 °C” във фракция „нк - 180 °C” :

$$BP=0.53*(FR\ 60-85\ ^\circ C) \quad (11)$$

където BP - прекурсори на бензен във фракция „н.к. - 180 °C” , % (v/v).; FR 60 °C - 85 °C - съдържание на фракция „60 °C - 85 °C” във фракция „н.к. - 180 °C”, % (v/v).

Ще илюстрираме разработения от нас подход, като използваме данни от рафинерията ЛНХБ. В табл. 17. са представени свойствата на компонентите на нейния бензинов пул, получен при преработване на РЕС.

Таблица 17. Физико-химични свойства на компонентите, изграждащи бензиновия пул при преработване на 7.5 мл. т. нефт РЕС годишно.

Компоненти	% v/v в бензин. пул	Плътност при 15°C, kg/m ³	Съдърж. на бензен, % v/v	ИОЧ	МОЧ	Дестилация		
						до 70 °C, % v/v	до 100 °C, % v/v	до 150 °C, % v/v
Б-н от ККр	52.83	742	0.90	92.7	81.2	31.0	54.6	82.0
Реформат	21.24	800	1.80	98.5	88.0	8.5	24.7	73.5
Алкилат	11.69	705	0.00	95.0	91.0	7.5	27.0	91.0
МТБЕ	3.76	738	0.00	120.0	111.0	100.0	100.0	100.0
С ₅ от екстракция на арени (ЕАрВ)	0.51	656	2.00	86.0	76.0	82.0	100.0	100.0
Фр. С ₅ - 86 °C	2.91	700	0.00	68.0	63.0	64.0	100.0	100.0
Тежък катализат от ЕАрВ	1.11	879	0.00	108.0	98.0	0.0	0.0	0.0
Реформат от ЕАрВ	2.03	879	0.00	105.0	95.0	0.0	0.0	1.0
Етилбензен	0.52	743	0.00	99.0	89.0	0.0	0.0	100.0
Рафинат от ЕАрВ	3.23	716	0.06	76.0	68.0	9.0	71.0	94.0
Б-н от инстал. „Пиролен”	0.17	891	0.00	127.8	112.8	0.0	10.0	50.0

Изчислените приноси на компонентите от табл. 17 в общия пул по отношение на бензена са: реформат - 43.9 % v/v; бензин от инсталация „Каталитичен крекинг” (ККр) - 54.6 % v/v ; фракция С₅ и рафинат от инсталация "ЕАрВ" - съответно 1.2 % v/v и 0.2 % v/v. Съдържанието на бензен в този бензинов пул е 0.87 % v/v.

В рамките на рафинерията ЛНХБ, стойността на съдържанието на бензен в реформата е критична при производство на бензин с марка А-98 Н, заради високото съдържание в неговата рецептура на реформат (33 % v/v) и бензин от ККр (45 % v/v). От представените по-горе данни, може да се изчисли, че съдържанието на бензен в А-98 Н, ще удовлетворява изискването на EN 228 за не повече от 1.0 % v/v бензен в него, при съдържание на бензен в реформата не повече от 1.8 % v/v. Добивът на реформат от 85 % дефинира ограничението на предшественици на бензен в дестилатната бензинова фракция „100 °C – 180 °C”, използвана за суровина за процеса „каталитичен реформинг” – до 1.50 % v/v.

2.6. Разработване на модели на ректификационни колони и прилежащо оборудване

Изследването на технологичните режими на колоните в КР по отношение на съдържанието на предшественици на бензен, изисква да се създадат адаптирани модели, които описват тяхното реално поведение. За тяхното разработване е необходимо да се избере оборудването, работата на което ще се симулира и да се съберат достатъчно данни. Алгоритъмът на технологичните изчисления накратко включва:

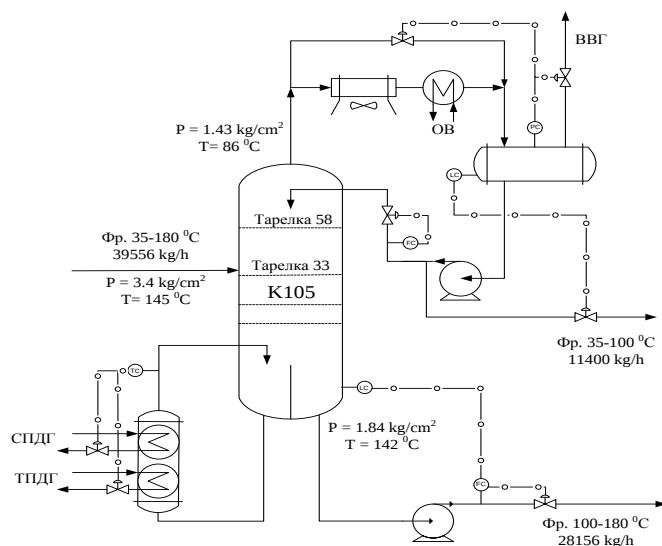
- Избиране на оборудването (колони, ребойлери, кондензатори, въздушни топлообменници и помпи) и характеризиране на входните и изходните потоци (количество, фракционен и въглеродороден състав);
- Определяне на технологичните променливи (топлинно натоварване на ребойлерите и кондензаторите, количество и качество на продуктите);
- Определяне на к.п.д. на реалните тарелки и изчисляване на броя теоретични степени на разделяне (тарелки);
- Избор на подходящ термодинамичен модел за описание работата на ректификационните колони.
- Възможностите за контролиране на C_6 въглеводороди в захранването на инсталация „Каталитичен реформинг” в ЛНХБ се свеждат до работата на две колони:
 - Колоната К 105 за разделяне на стабилизираната дестилатна бензинова фракция на две: нк – $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (суровина за производство на етилен) и $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ (суровина за каталитичен реформинг). Рафинерията работи с две идентични колони К 105 – по една в АД 4 и АД 5, като двете заедно осигуряват суровината за КР.
 - Колоната К 1 за стабилизиране на бензина от инсталацията за хидроочистка на суровината за каталитичния реформинг.

Целта на проведеното моделиране и симулиране на работата на ректификационните колони беше да се намерят условия за намаляване на съдържанието на предшественици на бензен при минимална загуба на количеството на суровината за рефоминг. Използван беше компютърния симулатор ChemCAD, версия 6 на фирма ChemStations.

Колоната К 105 е симулирана с помощта на ректификационна колона с вградени кондензатор и ребойлер, интегрираната в програмата ChemCAD. За К 1, обаче, беше необходимо да се „разгърне” и изнесе кондензатора извън колоната, тъй като в кондензатора трябва да се отдели “сух газ”, а флегмата е лек бензин – фр. 30 °C – 100 °C. В колоната с вграден парциален кондензатор флегмата е със състав, идентичен на парите напускащи най-горната тарелка.

В симулаторите се използват теоретични тарелки с к.п.д. = 100 %. Реалните колони работят с тарелки, чиито к.п.д. е по-нисък от теоретичния. За определяне на необходимите за симулатора теоретични тарелки и създаване реален модел на колоната К 105 беше необходимо да съберем продуктите на колоната в смесител, а на сумарния (резултатен) поток, който е идентичен със захранването на колоната да зададем реална температура (145 °C) и налягане (3.4 kg/cm²). Продуктовите потоци бяха характеризирани с фракционен състав, плътност, индивидуален въглеводороден състав и количество. При симулиране на ректификационни колони може да не е необходим индивидуален въглеводороден състав на потоците (обикновено се дефинират чрез плътност и фракционен състав). В нашия случай, обаче, чрез него бяха проследени измененията на концентрациите на индивидуални компоненти в хода на дестилацията (прекурсорите на бензен). Въведени бяха също: реалните стойности на налягането на върха (1.43 kg/cm²) и в дъното на колоната (1.84 kg/cm²); количеството на дестилата (11400 kg/h); флегмово число (1.3) и

температура на флегмата (42°C). Технологичните параметри на ректификационната колона в АД (К 105), при преработване на нефт РЕС (типичен режим) са представени на фиг. 26.



Фиг. 26. Технологични параметри на колона К 105 (типичен режим).

Важен момент при симулиране на ректификационни колони е изборът на подходящ термодинамичен модел. За К 105 най-подходящ беше препоръчаният в ръководството на симулатора метод на Грейсън – Стриид (GS), докато при описанието на К 1 беше избран модела на Soave-Redlich-Kwong (SRK), който е по-точен при предсказване на разтворимостта на водорода в течната фаза.

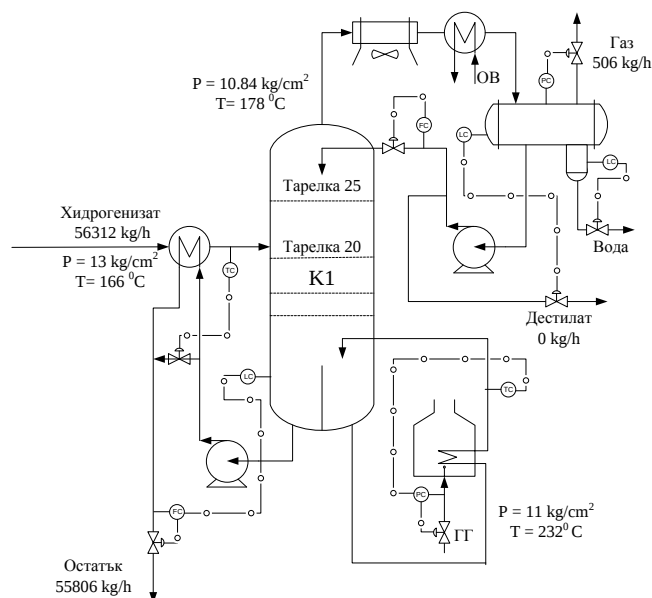
Т. н. „адаптиране“ на модела – довеждането му до състояние да предсказва, в рамките на зададената точност реални данни, които са използвани при извеждането му, беше проведено чрез промяна на броя на теоретичните тарелки, докато на изход от колоната се получат продукти с максимално близки до реалните състави; количество и температура. Допълнителен критерий беше и получаването на температурен профил на колоната, максимално близък до реалния. Така беше получен търсения брой теоретични тарелки (35), а от него беше изчислен к.п.д. на тарелките (60 %).

В табл. 18. са представени показателите на захранването и продуктите на К 105 при типичен технологичен режим.

Таблица 18. Физико-химични свойства на захранването и продуктите от колона К 105 (типичен режим).

Показател	Метод	Захранване	Дестилат	Остатък
Плътност при 15 °C, kg/m ³	EN ISO 3675	728.0	676.0	751.0
Количество, kg/h		39556	11400	28156
Дестилация, °C				
Н.к.		48.0	43.0	106.0
5 % (v/v) изкипват до		57.0	52.0	<u>112.0</u>
10 % (v/v) изкипват до		81.0	54.0	114.0
20 % (v/v) изкипват до		87.0	56.0	118.0
30 % (v/v) изкипват до		99.0	58.0	121.0
40 % (v/v) изкипват до		106.0	60.0	125.0
50 % (v/v) изкипват до		113.0	63.0	129.0
60 % (v/v) изкипват до		122.0	66.0	134.0
70 % (v/v) изкипват до		131.0	70.0	140.0
80 % (v/v) изкипват до		139.0	74.0	146.0
90 % (v/v) изкипват до		150.0	79.0	155.0
95 % (v/v) изкипват до		166.5	<u>83.0</u>	162.0
К.к.		183.0	91.5	180.0
Съдърж. на въглед., % (v/v)				
МЦП		2.73	8.00	0.60
Бензен	ASTM D 5134	0.50	1.56	0.08
Циклохексан		2.07	5.08	0.86
Σ бензен. предшественици		5.30	14.64	<u>1.54</u>

Аналогичен на горния алгоритъм беше използван за разработването на адаптирания модел и на колоната К 1. Тя е проектирана за стабилизиране на тежкия хидротретиран бензин (фр. 100 °C - 180 °C) от инсталация „АД”. Захранването на колоната (хидротретиран тежък бензин от бензинова проба А) и остатъка от дъното и (стабилизиран бензин – суровина за реакторен блок на КР) бяха дефинирани на база въглеводородните им състави.



Фиг. 27. Технологични параметри на колона К 1 (типичен режим).

Нормалните технологични параметри на колона К 1 са представени на фиг. 27, а флегмовото число е 10.3. За подгръване на дъното на колоната се използва пещ с топлинно натоварване 5.5 MW. Физико-химичните характеристики и съдържанието на бензен образуващи компоненти в суровината и в продуктите от К 1 са показани в табл. 19.

Таблица 19. Физико-химични свойства на захранването и продуктите от колона К 1 (типичен режим)

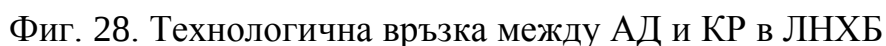
Показател	Метод	Захранване	Газ	Остатък
1	2	3	4	5
Плътност при 15°C , kg/m^3	EN ISO 3675	737.0	0.718	744.0
Количество, kg/h		56312	506	55806
Дестилация, $^\circ\text{C}$				
Н.к.		25.5		33.0
5 % (v/v) изкипват до		105.0		109.0
10 % (v/v) изкипват до		115.5		117.5
20 % (v/v) изкипват до		118.0		119.5
30 % (v/v) изкипват до		121.0		122.0
40 % (v/v) изкипват до		125.0		126.0
50 % (v/v) изкипват до		129.0		130.0
60 % (v/v) изкипват до		135.5		136.0
70 % (v/v) изкипват до		142.0		142.0
80 % (v/v) изкипват до		148.0		148.5
90 % (v/v) изкипват до		155.0		155.0
95 % (v/v) изкипват до		167.5		168.0
К.к.		180.0		180.0

Продължение на таблица 19.

1	2	3	4	5
Съдърж. на въглед., % (v/v)	ASTM D 5134			
МЦП		0.60	1.23	0.60
Бензен		0.08	0.39	0.08
Циклохексан		0.86	0.21	0.86
Σ бензен. предшественици		1.54	2.13	<u>1.54</u>

Ефективната работа на рафинериите изисква максимално използване на топлината на потоците, което също трябва да се вземе предвид. Сумарното количество топлина, подадено в ребойлера на колона К 105 е 5746 MJ/h. Това максимално количество топлина е използвано при симулирането на процеса на дестилацията. От табл. 19. се вижда, че то се оказва достатъчно за понижаване съдържанието на предшественици на бензен в дънния продукт на колоната (1.54 % v/v). Това ниско ниво позволява да се използва цялото количество тежък бензин от дъното на К 105 като суровина за реакторите на реформинговата инсталация, а след тях ще се получи реформат със съдържание на бензен под 1.80 % (v/v). В този случай основното приложение на колона К 1 ще бъде да стабилизира суровината за реакторите без да отделя лек бензин.

Дънните продукти на колоните К 105, след хидроочистване, захранват К 1. Връзката между колона К 1 и двете колони К 105 е показана на фиг. 28.



Симулацията беше проведена при фиксирани стойности на състава и количеството на продуктите. За променливи бяха избрани топлинното натоварване на ребойлера и кондензатора.

Следователно, при преработване на такива по-леки (с по-ниска плътност и по-високо съдържание на фракция „60 °C - 85 °C”) видове нефт

в рафинерията, с бензинов пул като този от табл. 17, ще се увеличи количеството на бензен в стоките бензини.

Понижаване съдържанието на прекурсори на бензен във фракция „100 °C – 180 °C” от нефт Самгори при получаването и в К 105, може да се осъществи при максимално количество топлина, подадено в ребойлера на колона - 5746 MJ/h. Симулирането на работата на колоната показва, че съществуват две решения:

- Първо (табл. 20) - повишаване отбора на върхов продукт (13500 kg/h) в сравнение с типичния режим (табл. 18) в резултат, на което количеството на прекурсорите в дъното на колоната ще бъде 1.54 % (v/v);

Таблица 20. Свойства на потоците от колона К 105 - 1.54 % предшественици на бензен в дънния продукт.

Показател	Метод	Захранване	Дестилат	Остатък
Плътност при 15 °C, kg/m ³	EN ISO 3675	729.0	686.0	753.0
Количество, kg/h		39556	13500	26056
Дестилация, °C				
Н.к.		48.0	48.0	104.5
5 % (v/v) изкипват до		56.0	50.0	113.0
10 % (v/v) изкипват до		80.0	51.0	118.0
20 % (v/v) изкипват до		86.0	59.0	121.0
30 % (v/v) изкипват до		98.0	69.0	124.0
40 % (v/v) изкипват до	EN ISO 3405	104.0	69.5	127.0
50 % (v/v) изкипват до		110.0	70.0	131.0
60 % (v/v) изкипват до		120.0	73.0	136.0
70 % (v/v) изкипват до		129.0	83.0	141.0
80 % (v/v) изкипват до		138.0	87.0	147.0
90 % (v/v) изкипват до		149.0	93.0	158.0
95 % (v/v) изкипват до		166.0	97.0	170.5
К.к.		183.0	100.5	183.0
Съдърж. на въглед., % (v/v)				
МЦП	ASTM D 5134	3.87	10.39	0.48
Бензен		0.72	2.00	0.06
Циклохексан		2.99	6.82	1.00
Σ бензен. предшественици		7.58	19.21	1.54

- Второ (табл. 21) - получаване на същото количество върхов продукт (11400 kg/h) в съответствие с типичния режим (табл. 18), но съдържанието на прекурсорите в дъното на колоната ще се повиши до 2.39 % (v/v).

Таблица 21. Свойства на потоците от колона К 105 – 2.39 % (v/v) предшественици на бензен в дънния продукт.

Показател	Метод	Захранване	Дестилат	Остатък
Плътност при 15 °C, kg/m ³	EN ISO 3675	729.0	681.0	751.0
Количество, kg/h		39556	11400	28157
Дестилация, °C				
Н.к.		48.0	4.08	79.0
5 % (v/v) изкипват до		56.0	49.0	109.5
10 % (v/v) изкипват до		80.0	50.0	114.0
20 % (v/v) изкипват до		86.0	55.0	117.0
30 % (v/v) изкипват до		98.0	64.0	120.0
40 % (v/v) изкипват до		104.0	66.0	124.0
50 % (v/v) изкипват до	EN ISO 3405	110.0	68.0	128.0
60 % (v/v) изкипват до		120.0	70.0	133.0
70 % (v/v) изкипват до		129.0	73.5	139.0
80 % (v/v) изкипват до		138.0	82.0	146.0
90 % (v/v) изкипват до		149.0	85.0	156.0
95 % (v/v) изкипват до		166.0	91.0	170.0
К.к.		183.0	97.5	184.0
Съдърж. на въглерод., % (v/v)				
МЦП		3.87	11.06	0.95
Бензен	ASTM D 5134	0.72	2.16	0.13
Циклохексан		2.99	7.14	1.31
Σ бензен. предшественици		7.58	20.36	2.39

Първото решение (табл. 20) е неприемливо, защото количеството на суровината за КР ще се намали значително. Изследователското октаново число (ИОЧ) на бензиновия пул в ЛНХБ е под 95 единици. Затова е необходимо количеството на компонентите с високо ОЧ в него да се запази и дори да се повиши. Намаляването на суровината за реформинг би имало отрицателен ефект по отношение на ОЧ на бензиновия пул. Второто решение запазва количеството на суровината за реакторите на реформинг процеса, но тя трябва допълнително да се фракционира в колона К 1, защото в захранващия реакторите поток съдържание на предшественици на бензена не трябва да надвишава 1.50 % (v/v). Допълнителното количество прекурсори на бензен в тежкия бензин, които трябва да се дестилат и изведат с дестилата в този случай е: 2.39 % - 1.54% = 0.85 % (v/v).

Дъното на К 1 се подгръва с пещ с нормално топлинно натоварване от 5.5 MW. Тя, обаче, има максимален топлинен капацитет (5.87 MW), който

може да се оползотвори. Табл. 22 представя решението на симулатора при максимално топлинно натоварване на ребойлера на К 1.

Таблица 22. Свойства на потоците от колона К1 - макс. топлинно натоварване на ребойлера, 1.54 % предшественици на бензен в дънния продукт.

Показател	Метод	Захранване	Газ	Дестилат	Остатък
Плътност при 15 °C, kg/m ³	EN ISO 3675	737.0	0.582	719.0	744.0
Количество, kg/h		56314	400	1192	54722
Дестилация, °C					
Н.к.		79.0		33.0	95.0
5 % (v/v) изкипват до		109.5		36.0	112.0
10 % (v/v) изкипват до		114.0		40.0	117.0
20 % (v/v) изкипват до		117.0		46.0	122.0
30 % (v/v) изкипват до		120.0		52.5	125.0
40 % (v/v) изкипват до		124.0		59.5	128.0
50 % (v/v) изкипват до		128.0		66.5	130.0
60 % (v/v) изкипват до		133.0		74.0	139.0
70 % (v/v) изкипват до		139.0		82.0	146.0
80 % (v/v) изкипват до		146.0		90.0	156.0
90 % (v/v) изкипват до		156.0		97.8	172.0
95 % (v/v) изкипват до		170.0		104.0	178.5
К.к.		184.0		110.0	185.0
Съдърж. на въглед., % (v/v)					
МЦП		0.95	5.62	26.50	0.35
Бензен	ASTM D 5134	0.13	1.00	4.56	0.03
Циклохексан		1.31	1.29	8.25	1.16
Σ бензен, предшественици		2.39	7.91	39.31	1.54

Табл. 22 представя решение на поставената задача чрез максимално натоварване на ребойлера на К 1. Създадените адаптирани модели на колоните позволяват оперативно да се решават задачи и с други видове нефт в зависимост от състава им.

3. Изводи

1. Установено е, че допускането на Рирази за постоянна стойност на параметъра В в широко използвания негов модел, води до недопустими грешки при описанието на разпределението на температурите на кипене и плътностите в изследваните видове нефт. За първи път са предложени изчислени стойности на коефициентите в уравненията на Рирази, с които експерименталните данни за тези нефтени суровини се описват с необходимата точност.

2. За първи път е показано, че коефициентите А и В в модела на Рирази може да се определят от данните за дестилация с постепенно изпарение (EN ISO 3405) и относителната плътност на изследваните видове нефт, с което времето за получаване на оценка на ИТК кривата се намалява значително (от 24 часа на около 1 – 2 часа). Изведени са нови зависимости, точността на които позволява те да се използват за текущ мониторинг на производствените дестилации.

3. Изведена е нова зависимост за изчисляване съдържанието на сяра в нефтени фракции с данни от рутинен анализ на изходния нефт. Показано е, че точността ѝ при изследваните видове нефт многократно превишава точността на публикуваните в литературата корелации, с което се разширяват възможностите за приложение на такива зависимости.

4. Установено е, че плътността на изследваните видове нефт корелира значимо с други важни техни свойства като вискозитет, кокс по Конрадсон, съдържание на асфалтени и метали, и др. Това може да послужи за извеждане на съответни корелации за бърза оценка на промените на суровината въз основа на рутинните лабораторни анализи в рафинериите.

5. Установено е, че при смеси на нефтен с биодизел стандартният метод EN ISO 12205 за определяне на антиокислителна стабилност не дава

възможност да се определят полярните окислени продукти, които остават разтворени в биодизела. Предложена е модификация на метода чрез разреждане на пробите след филтруване с неполярен разтворител (*i*-октан). Получените по този начин допълнителни утайки са главно полярни високомолекулни съединения, тъй като е установено, че образуването им е свързано с нарастване на вискозитета и плътността.

6. Установено е рязко покачване на стойността на пероксидите във филтратите от лабораторно окислени смеси с 30 % v/v биодизел, което свидетелства за потенциал за образуване на допълнително количество неразтворими вещества. При определени условия количеството на утайките може да превиши изискването на стандарта и сместа да се окаже нестабилна на окисление.

7. Окислителната стабилност на смесите „биодизел – конвенционално дизелово гориво” зависи от съдържанието на полициклически ароматни и серни съединения в нефтената фракция, които се предопределят от вида на нефта, от който е получена, и степента на хидрообезсерването и. Разпределението на сяра в дизеловите горива може да се оцени с разработените в дисертацията методи и да се използват за прогнозиране на окислителната стабилност на нефтеното гориво и смесите му с биодизел.

8. За първи път са предложени количествени зависимости между образуваните, в стабилизирани и нестабилизирани с антиоксидант проби, утайки и измененията при ускореното окисление на показателите: „киселинно число“; „йодно число“; „съдържание на пероксиди“ и „вискозитет“. Анализът на получените данни показва, че повишаването на стойностите на киселинното число, плътността и вискозитета, след окисление на смесите, е свързано главно с реакции на разлагане и взаимодействие между първичните продукти на окисление в сместа

„биодизел – нефтено дизелово гориво”, които водят до образуване на киселинни и високомолекулни съединения в нестабилизираните смеси.

9. Получените експериментални данни показват, че е възможно да се подберат антиоксиданти за биодизел, съхраняван без стабилизатор в резервоар за период от три месеца. Избрана е присадка, която в подходяща концентрация намалява количеството на образуващите се при стандартното окисление филтруеми, полепнали и неразтворими в *i*-октан утайки до изискването на спецификацията EN 590 за смесите с до 20 % v/v биодизел. За сместа с 30 % биодизел изследваната концентрация на антиоксиданта не е достатъчна за достигане на това изискване.

10. Установено е, че изследваната антиокислителна присадка повишава устойчивостта на гориво за дизелови двигатели съдържащо метилови естери на висши мастни киселини, чрез инхибиране на разпадането на първични продукти на окисление и ограничава образуването на съединения с киселинна функционална група и висока молекулна маса. Количеството на хидропероксидите намалява най-значимо при стабилизираните смеси с ниско съдържание на биодизел.

11. Получените резултати показват, че за стабилизиране на горива с ултра ниско съдържание на сяра и техните смеси с биодизел е необходима по-висока концентрация на антиоксидант, за да се компенсира антиокислителният ефект на отстранените природни антиоксиданти. Оптималната концентрация на антиоксидант за конкретни горива трябва да се определя експериментално.

12. Установено е, че съдържанието на фракция „60 °C - 85 °C”, в изходния нефт, е пряк индикатор за количеството бензенови предшественици. Началната температура на кипене на бензиновите фракции, определена по EN ISO 3405, обаче, не дава надеждна информация относно тяхното съдържание в суровината за каталитичен

реформинг. Доказано е, че за практически цели е необходимо да се поддържа не само висока началната температура на кипене на тежката бензинова фракции, но и висока точност на разделяне – максимално възможна стойност на показателя „ $T_{5\% (v/v)}^{TB} - T_{95\% (v/v)}^{LB}$ “.

13. Показано е, че най-ефективният начин за понижаване количеството на предшествениците на бензен в суровината за реформинг и същевременно запазване на нейното количество, е повишаването на топлината в ребойлера на стабилизационната колона от хидроочистващата инсталация на КР.

14. Очакваното бъдещо изискване за намаляване на съдържанието на бензен в бензиновия пул под 0.62 % (под 0.66 % в реформата) чрез предварително фракциониране на суровината не може да се постигне в хибридният тип инсталация за реформинг на ЛНХБ.

4. Приноси

1. За първи път е изведена математична зависимост за експресна количествена оценка на потенциалния добив (по ИТК) на фракции от нефтена суровина, основаваща се на данни от рутинни анализи (плътност и фракционен състав по EN ISO 3405). Тя се прилага в промишлени условия за прогнозиране добива на нефтени фракции от инсталация „Атмосферно вакуумна дестилация” и определяне на количеството предшественици на бензен (фракция „60 °C - 85 °C”) в дестилатни бензинови фракции.

2. За първи път е корелирано съдържанието на сяра в нефтени фракции със съдържанието на сяра в нефта. Получената зависимост може да се използва за регулиране на технологичния режим за получаване на ултра нискосернисто дизелово гориво в хидроочистващите инсталации, както и за прогнозиране на окислителната стабилност на нефтеното гориво и на смесите му с биодизел.

3. Разработени са нови зависимости и алгоритъм за изчисляване на разпределението на ИТК, относителната плътност и сяра по фракции за целия температурен интервал на кипене на изследваните видове нефт с различен географски произход. Те генерират изходни данни за линейното програмиране, чрез което се осъществява планирането и оптимизирането на производството в съвременните рафинерии.

4. За първи път са предложени количествени зависимости между образуваните, в горива за дизелови двигатели съдържащи FAME, утайки и измененията при ускореното им окисление на бързо определяемите показатели киселинно число, йодно число; съдържание на пероксиди и вискозитет. Промените в стойностите на тези показатели могат успешно да се използват за бърза оценка на стабилността на биодизеловото гориво.

5. Разработени са адаптирани модели на дестилационни колони в инсталациите „Атмосферна дестилация” и „Хидроочистка” на

производство „Каталитичен реформинг” на ЛНХБ, с които се определят технологичните параметри за производство на максимално количество реформат с ниско съдържание на бензен, при преработване на различни видове нефт.

Доклади

по темата на настоящия дисертационен труд

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

1. Stratiev, D., Dinkov, R., Kirilov, K., Petkov, K., Method calculates crude properties, Oil & Gas Journal, Jan. 7, 2008, pp. 48-52
2. Dinkov, R., Stratiev, D., Chomakov, M., Kirilov, K., Prefractionation of high benzene precursors' feed for hybrid reformer unit, Petroleum & Coal, 50 (1), 2008, pp. 56-62.
3. Dinkov, R., Hristov, G., Stratiev, D., Boynova, V., Effect of commercially available antioxidant over biodiesel/diesel blends stability, Fuel, vol. 88, No 4, April 2009, pp. 732-737.
4. Stratiev, D., Dinkov, R., Petkov, K., Stanulov, K., Evaluation of Crude Oil Quality, Petroleum & Coal, 52 (1), 2008, pp. 35-43.
5. Stratiev, D., Dinkov, R., Nikolaev, N., Stanulov, K., Evaluation of impact of crude oil quality on refinery profit, Erdoel Erdgas Kohle, vol. 126, 2010, pp. 17-21.

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

1. Stratiev, D., Dinkov, R., Kirilov, K., Evaluation of crude oil data, Proc. 43th International Petroleum Conference, Bratislava, September 25th – 26th, 2007.