Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

На правах рукописи

Ефимов Игнатий Ильич

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСИЙ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Научный руководитель доктор химических наук, Поваров Владимир Глебович

Санкт-Петербург – 2023

оглавление

ОГЛАВЛ	ЕНИЕ	2
введен	ИЕ	5
Глава 1	Обзор литературы	9
1.1	Проблемы качественного и количественного определения отдельных	
значим	ных соединений в хроматографическом анализе нефтепродуктов	9
1.1.1	Проблемы анализа среднедистиллятных нефтепродуктов	9
1.1.2	Современные методы анализа нефтепродуктов	_11
1.1.3	Хромато-распределительный метод	_16
1.2	Иетоды расчета коэффициентов распределения	_20
1.2.1	Корреляционные методы и модель LSER	_20
1.2.2	Термодинамический подход к расчету К _р	_25
1.3	Влияние асфальтенов на седиментационную устойчивость остаточных	
ТОПЛИН 1 2 1		_26
1.3.1	Структура и своиства асфальтенов	_26 _26
1.3.2	Влияние асфальтенов на своиства судового топлива	_28
1.4]	Подходы к прогнозированию седиментационной устойчивости	•
(раств	оримости) асфальтенов	_30
1.4.1	Коллоидныи подход	_30
1.4.2	Использование термодинамических моделеи	_33
1.5	Модели локального состава	_38
1.5.1	Модель NRTL	_39
1.5.2	Модель UNIQUAC	_40
1.5.3	Достоинства и недостатки моделей локального состава	_41
1.5.4	Групповые модели растворов	_42
1.5.5	Классическая модель UNIFAC	_44
1.5.6	Модифицированная модель UNIFAC	_47
1.6	Зыводы к главе 1	_49
Глава 2	Объекты и методы	_51
2.1	Экспериментальная часть	_51
2.1.1	Используемые образцы нефтепродуктов для экспериментального определени	IЯ
коэф	фициентов распределения	_51
2.1.2	Используемые образцы нефтепродуктов для построения диаграмм	
седи	ментационной устойчивости	_51
2.1.3	Методика хроматографического анализа	_51
2.1.4	Проведение экстракции и распределение компонентов в системе гексан-	
ацето	онитрил	_52
2.1.5	Расчет и нормировка коэффициентов распределения по экспериментальным	
данн		_52
2.1.6	SARA анализ остаточных нефтепродуктов	_54
2.1.7	Элементныи анализ асфальтенов	_54
2.1.8	Определение молекулярнои массы укрупненных фракций	_54
2.1.9	'H-ЯМР и ''С-ЯМР анализ асфальтенов	_55

2.2	Расчетные методы	_55
2.2.	1 Используемое программного обеспечение	_55
2.2.2	2 Оптимизация методом бисекции	_56
2.2.2	3 Расчет коэффициентов активности по модели UNIFAC	_56
2.2.4	4 Расчет равновесного состава жидких фаз по модели UNIFAC	_58
2.2.:	5 Расчет К _р по модели UNIFAC	_59
2.2.	6 Расчет К _р по модели LSER	_59
2.2.2	7 Оптимизация параметров взаимодействия модели UNIFAC	_60
2.2.3	8 Расчет растворимости	_60
2.2.	9 Построение тройных диаграмм стабильности	_61
2.3	Выводы к главе 2	_62
Глава З в систе.	Использование модели UNIFAC для расчета коэффициентов распределен ме гексан-ацетонитрил	ия _63
3.1	Экспериментальное определение коэффициентов распределения	63
3.1	1 Использование метола множественного внутреннего станларта	_00 _63
3.1.	 Экспериментальное определение значений коэффициентов распределения 	_65
2.2		
5.2 UNIF	проверка правильности расчета коэффициентов активности по модели AC	_68
3.3	Расчет равновесных составов в системе гексан-ацетонитрил по модели	
UNIF	АС, влияние состава на значения Кр	_69
3.4	Расчет К _р компонентов по модели UNIFAC	_71
3.5	Определение параметров взаимодействия для групп THIOPHEN – CCN_	_74
3.6	Расчет К _р компонентов нефтепродуктов по модели LSER	_75
3.7	Сравнение расчетных значений с экспериментальными	_77
3.8	Использование хромато-распределительного анализа в анализе	
средн	едистиллятных нефтепродуктов	_79
3.8.	1 Качественный хроматографический анализ	_79
3.8.	2 Кластеризация коэффициентов распределения на плоскости K _p - RI	_85
3.9	Выводы к главе 3	_89
Глава 4	Использование модели UNIFAC для расчета растворимости асфальтено)B B
многоко	омпонентных углеводородных системах	_90
4.1 систе	Применение группового подхода в расчете растворимости на модельных мах	_90
4.2	Характеристика компонентов судовых топлив и их групповой состав	91
4.2.	1 Анализ компонентов судовых топлив	91
4.2.	2 Характеристика асфальтенов при помощи ЯМР-13С и элементного анализа	92
4.2.	3 Определение группового UNIFAC-состава используемых объектов	_95
4.3	Влияние основных характеристик чистых асфальтенов на растворимость	B
систе	ме і дФ – ЛІ КК	_98
4.4	Расчет диаграмм стабильности	105
4.4.	1 Определение ΔH _f и T _f асфальтенов	105

4.4	4.2 Расчет модельных трёхкомпонентных диаграмм стабильности и сравнение	c
ЭК	спериментом	_107
4.5	Изучение влияния параметров модели на стабильность топлива	_110
4.6	Выводы к главе 4	_115
Заклю	чение	_117
спис	СОК ЛИТЕРАТУРЫ	_118
Прило вариан	эжение А. Значения коэффициентов распределения, полученные разными циями модели UNIFAC	_138
Прило	ржение Б. Значения дескрипторов модели LSER	_140
Прило	эжение В. Расчетные значения коэффициентов распределения полицикличе	ских
арома	тических соединений	141
Прило соедин	эжение Г. Данные по теплотам и температурам плавления органических иений	_144
Прило	жение Д. Патент на изобретение	_151
Прило	эжение Е. Акт о внедрении (использовании) результатов кандидатской	
диссер	<i>mauuu</i>	152

введение

Актуальность темы исследования:

В устойчивая настоящий момент существует тенденция вовлечения нетрадиционных и тяжелых видов нефти в нефтепереработку. Добыча, транспортировка и переработка подобной нефти требуют разработки новых научно-технических решений. В первую очередь сложности связаны с высоким содержанием асфальтенов, которые склонны к образованию осадка при изменении состава, давления или температуры. По этой причине крайне остро стоят вопросы как физико-химического исследования подобных систем, так и разработки модели растворимости асфальтенов в многокомпонентных системах. При этом, с точки зрения влияния состава системы, на растворимость асфальтенов наибольшее влияние оказывают ароматические соединения, что и обуславливает важность их определения при построении термодинамических моделей.

Наиболее активно развивающимися путями химического анализа подобных систем является использование инструментальных методов анализа, таких как двумерная газовая хроматография или тандемная масс-спектрометрия. Эти методы позволяют определять более широкий круг соединений, чем традиционный хроматографический анализ, однако они требуют сложного оборудования. В то же время для большинства практических задач можно обойтись и более простыми методами идентификации соединений. Одним из таких методов является хромато-распределительный метод, который заключается в вовлечении в процесс идентификации коэффициента распределения. Основной сложностью применения данного метода является отсутствие базы данных коэффициентов распределения.

Для прогнозирования седиментационной устойчивости асфальтенов наиболее часто применяются регулярные теории растворов, которые дают хорошие результаты для простых систем. Однако для смесей нескольких различных нефтепродуктов чаще всего результаты оказываются неудовлетворительными. По этой причине вопрос разработки предсказательных моделей растворимости асфальтенов для многокомпонентных систем различных нефтепродуктов является актуальной задачей.

Проблемы отсутствия коэффициентов распределения и построения модели растворимости асфальтенов объединяет то, что их решение лежит в изучении соответствующих фазовых равновесий. Наиболее эффективным путем решения этих задач является применение методов физико-химического моделирования и совершенствование физико-химических методов анализа. При этом исследуемые соединения по своей сути обладают общей природой, а именно являются полициклическими ароматическими соединениями. Таким образом, для решения обеих проблем необходимо привлечь одинаковые физико-химические методы, модели локального состава. Использование моделей локального состава позволяет с большой точностью описывать фазовые равновесия в углеводородных системах.

Диссертационная работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки РФ по НИР № 0792-2020-0010 «Развитие научных основ инновационных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья в экологически чистые моторные топлива и новые углеродные материалы с регулируемой макро- и микроструктурной организацией мезофазы».

Степень разработанности темы исследования:

Несмотря на долгую историю изучения фазовых равновесий с участием нефтепродуктов, а также методов предсказания их свойств, данные вопросы все еще остаются актуальными и активно изучаются научным сообществом. Применительно к нефти и нефтепродуктам основными термодинамическими моделями являются уравнения состояния, если изучаемые равновесия сопряжены с высокими давлениями, и в них участвуют газообразные продукты; теории регулярных растворов и модели локального состава для конденсированных сред. Развитие данных подходов выполнялось под руководством таких ученых, как J. G. Speight, J. Ancheyta, J. Gmehling, K. Fischer, А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова. Использование уравнений состояния и теорий растворов позволило описывать практически все виды фазовых равновесий в процессах нефтепереработки. Однако, точный расчет коэффициентов распределения и растворимости углеводородов в двухфазных конденсированных многокомпонентных системах требует учета взаимного влияния компонентов, что значительно усложняет моделирование таких систем. По этой причине данные процессы все еще представляют собой сложную физикохимическую задачу.

Цели и задачи:

Цель заключается в разработке термодинамической модели растворимости асфальтенов, позволяющей рассчитывать растворимость в многокомпонентных углеводородных системах. Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения нижеуказанных **задач**:

1. Теоретическое обоснование и выбор системы несмешивающихся растворителей для хромато-распределительного анализа полициклических соединений;

2. Разработка методики экспериментального определения коэффициентов распределения в многокомпонентных двухфазных системах жидкость – жидкость с использованием метода множественного внутреннего стандарта;

3. Экспериментальное определение коэффициентов распределения индивидуальных соединений, а также их алкилпроизводных в выбранной системе растворителей;

4. Поиск наиболее точного метода расчета коэффициентов распределения в выбранной системе растворителей с применением теорий растворов локального состава;

5. Разработка алгоритма расчета группового состава укрупненных фракций компонентов остаточного судового топлива на основе данных физико-химического анализа (ЯМР, элементный анализ, SARA анализ);

6. Моделирование тройных диаграмм растворимости асфальтенов остаточных судовых топлив на основе физико-химических данных о групповом составе укрупненных фракций.

Научная новизна:

1. Разработан способ определения коэффициентов распределения компонентов нефтепродуктов в многокомпонентных системах на основе метода множественного внутреннего стандарта;

Экспериментально определены коэффициенты распределения для 21 индивидуального соединения и 23 групп алкилпроизводных в системе растворителей гексан – ацетонитрил;

3. Рассчитаны параметры взаимодействия главных групп ацетонитрил – тиофен для классического варианта модели UNIFAC;

4. Разработана термодинамическая модель для расчета растворимости асфальтенов на основе данных SARA, ЯМР и элементного анализа;

5. В рамках предложенной модели изучено влияние структурно-химических параметров компонентов смеси на форму и положение линии седиментационной устойчивости в тройных системах.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Экспериментально определенные значения коэффициентов распределения полициклических ароматических соединений, которые являются важными термодинамическими константами для верификации различных расчетных и корреляционных моделей;

2. Способ расчета коэффициентов распределения на основе модели UNIFAC позволяет проводить идентификацию полициклических соединений в хроматографическом анализе. Наиболее удобными объектами для хромато-распределительного анализа являются компоненты с малой концентрацией, которые перекрываются пиками н-алканов;

3. Использования данных физико-химического анализа асфальтенов на этапе расчета группового состава укрупненных фракций позволяет учитывать особенности их строения при расчете растворимости;

4. Предложенный метод расчета диаграмм седиментационной стабильности асфальтен-содержащих систем позволяет уменьшить количество необходимых экспериментов при построении соответствующих диаграмм.

Методология и методы исследования:

В данной работе использовался метод классического физико-химического моделирования, а также следующие физико-химические методы анализа: газовая хроматомасс спектрометрия, элементный анализ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса, криоскопия. Методология работы заключалась в выборе оптимальной физико-химической модели для описания полученных экспериментальных данных как в данной работе, так и в литературе. В качестве критериев оптимальности рассматривались величина среднеквадратичной ошибки предсказания, а также отсутствие принципиальных расхождений между предсказанием модели и экспериментальными данными.

Положения, выносимые на защиту:

1. Использование расчетных коэффициентов распределения в качестве дополнительного идентификационного признака позволяет проводить идентификацию полициклических соединений в газохроматографическом анализе;

2. Разработана термодинамическая модель растворимости асфальтенов в многокомпонентных системах, учитывающая структурно-химические особенности компонентов смеси.

Степень достоверности и апробация результатов:

Достоверность полученных результатов обусловлена большим объемом экспериментальных и теоретических исследований, применением современных методов анализа, воспроизводимостью полученных результатов и их сходимостью с литературными данными, а также применением методов математического моделирования к изучаемым процессам.

Основные положения и результаты диссертации представлены на следующих конференциях: международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (май, 2022 г., г. Санкт-Петербург); научная конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (апрель, 2022 г., г. Санкт-Петербург); всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Химия. Экология. Урбанистика» (апрель, 2023 г., г. Пермь); научная конференция студентов и молодых ученых «Полезные ископаемые России и их освоение» (апрель, 2023 г., г. Санкт-Петербург); международный форум-конкурс студентов и молодых ученых «Актуальные проблемы недропользования» (май, 2023 г., г. Санкт-Петербург). Результаты исследований, описанные В диссертационной работе, опубликованы в 6 научных статьях в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus. По теме диссертации имеется 1 патент. Исходный код разработанной программы депонирован в открытом репозитории Zenodo.

Глава 1 Обзор литературы

1.1 Проблемы качественного и количественного определения отдельных значимых соединений в хроматографическом анализе нефтепродуктов

1.1.1 Проблемы анализа среднедистиллятных нефтепродуктов

Идентификация индивидуальных компонентов нефтепродуктов и сырой нефти является актуальной и сложной задачей. Несмотря на то, что за последние 60 лет было предложено множество подходов с применением различных аналитических методов, сложная природа таких образцов ограничивает возможность получения подробной структурной информации о составляющих индивидуальных компонентах. Разработка методов анализа сырой нефти и тяжелых нефтепродуктов играет важную роль в развитии современных технологий, поскольку они могут помочь определить оптимальные пути их переработки.

Газовая хроматография (gas chromatography, GC) широко используется для анализа летучих веществ, присутствующих в нефтяных дистиллятах. Высокое разрешение и доступность различных типов детекторов являются причинами основными распространения газовой хроматографии. Если для количественного анализа используются различные методы аналитической химии (метод внутреннего стандарта, метод внешнего стандарта и т.д.), то для качественного анализа доступной химической информации оказывается существенно меньше. В случае газовой хроматографии идентификация соединений возможна только с использованием индексов удерживания. Такой подход оказывается достаточно эффективным в случае небольшого количества компонентов и наличия стандартных смесей для определения индексов удерживания. Для смесей с большим количеством компонентов использование только индексов удерживания приводит к большому количеству ложных идентификаций. Примерами таких смесей могут быть дизельные фракции различного происхождения, высоко ароматизированные продукты термодеструктивных процессов, а также продукты переработки угля и горючего сланца. Количество хроматографических пиков индивидуальных компонентов в данных нефтепродуктов может достигать нескольких сотен, из-за чего анализ их индивидуального углеводородного состава является сложной аналитической задачей. Например, на колонке DB-1 индекс удерживания 1-метилнафталина на похожих температурных программах может составлять 1278 [1] или 1284 [2]. Разница в 6 единиц может быть существенной в анализе среднедистиллятных нефтепродуктов, в которых компоненты могут элюироваться с разницей в 5-10 единиц по индексам удерживания. Помимо этого, на значение индекса удерживания также может оказывать влияние длина колонки и толщина слоя неподвижной фазы, что также усложняет идентификацию.



Рисунок 1 – Хроматограммы различных экстрактов Венесуэльской нефти по полному ионному току. а – сырая нефть, b – неароматическая часть, с – ароматическая фракция 1, d – ароматическая фракция 2 [3]

При этом разрешение, обеспечиваемое в классической газовой хроматографии, недостаточно высоко для разделения всех отдельных компонентов нефтепродуктов. Эти неразрешенные компоненты образуют непрерывную оболочку и часто называются неразрешенной сложной смесью (НСМ, рисунок 1) [4]. На основании экспериментальных данных [3] было высказано предположение, что вся НСМ нефти может содержать около 250000 неидентифицированных соединений. Это говорит о том, что значительная часть информации о химическом составе нефти недоступна. Для разрешения НСМ была предложена двумерная газовая хроматография (GC×GC), обладающая гораздо более высоким разрешением по сравнению с обычной газовой хроматографией [5]. В первом измерении компоненты разделяются на основе их летучести, а во втором разделение проводится на основе полярности. Этот метод был использован для характеристики большого количества углеводородов, полициклических и гетероциклических соединений (N, S и O) во фракциях сырой нефти [6,7].

Даже в случае экстракционного разделения нефтепродукта на фракции сложность отдельных нефтяных фракций чрезвычайно высока. Поэтому для дальнейшего упрощения образца перед определением его характеристик с помощью GC последовательно используются различные методы пробоподготовки. Наиболее широко используемыми хроматографическими системами в анализе нефти являются высокоэффективная жидкостная хроматография, которая используется для разделения соединений в

ароматической фракции в соответствии с количеством конденсированных ароматических колец, используя стационарные фазы с аминопропановыми группами. Подобное разделение помогает идентифицировать углеродный скелет ароматических соединений [8,9]. В таких анализа жидкостно-хроматографические методы используются для пробоподготовки, в то время как прямой анализ проводится с помощью газовой хромато-масс-спектрометрии (GC-MS) [10].

GC-MS продолжает оставаться центральным аналитическим инструментом в исследованиях нефтепродуктов для анализа летучих и полулетучих компонентов, обладая сочетанием высокого разрешения и возможностью идентификации. Однако и данный подход имеет недостатки. Во-первых, масс-детектор является дорогим оборудованием. Вовторых, сохраняются сложности с идентификацией изомерных компонентов. Например, различить между собой различные изомеры диметилнафталина с использованием только масс-спектра в условиях реального анализа практически невозможно [11]. Помимо этого, сохраняется общая проблема для большинства хроматографических детекторов – работа в условиях наложения/перекрывания пиков. Надежная идентификация в условиях наложения нескольких пиков трудна даже с использованием SIM (selected ion monitoring) режима, а подобная ситуация часто наблюдается в анализе различных углеводородных смесей. Несмотря на преимущества GC-MS, существует вероятность ложной идентификации, если не оценивать спектры тщательно. Чаще всего определенное значение m/z принимают специфичным для определенного класса соединений, упуская из виду большую вероятность того, что в смеси есть и другие соединения, дающие такой же фрагмент [12].

Существенной проблемой также является анализ различных гетероциклических соединений в составе углеводородной смеси. Проблема вызвана тем, что данные компоненты чаще всего присутствуют в малых количествах. Их анализ затрудняет и тот факт, что пики гетероциклических соединений накладываются на пики н-алканов или полициклических ароматических соединений. В такой ситуации использование SIM режима не всегда дает желаемый результат. Использование большего объема пробы также не всегда возможно, так как может привести к перегрузке детектора или колонки. Однако анализ таких компонентов является важной аналитической и технологической задачей, так как гетероциклические соединения могут являться каталитическими ядами, и их содержание в сырье необходимо учитывать при выборе метода переработки. Контроль содержания данных веществ также регламентируется экологическими соображениями.

1.1.2 Современные методы анализа нефтепродуктов

Групповой анализ нефти и нефтепродуктов возможно проводить с помощью газовой хроматографии [13,14], высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC) [15], LC-

GC [16], SFC-GC [17], SFC-MS [18], а также некоторых других методов хроматографического анализа [19,20]. Наиболее часто используемые в HPLC детекторы дают неодинаковый отклик для насыщенных и ароматических углеводородов, требуя использования сложных калибровок [21]. На практике использование пламенноионизационных детекторов обеспечивает надежное количественное определение различных типов углеводородных соединений. При использовании более сложных методов надежное количественное определение становится более трудным, особенно при использовании масс-спектрометрических детекторов, поскольку они также могут иметь различную чувствительность к разным группам компонентов. Также, следует отметить, что при групповом анализе конечной целью является не разделение и количественное определение каждого отдельного соединения, а количественное определение семейств (групп) соединений.

Наиболее распространенным методом анализа органических смесей является газовая хроматография-масс-спектрометрия. Этот метод используется для анализа сырой нефти [22], проб воздуха, и различных твердых образцов [23]. Однако разделяющая способность обычного газового хроматографа зачастую недостаточна для анализа таких систем. Чаще всего на хроматограмме наблюдается ярко выраженный растущий базовый уровень, часто называемый неразрешенной сложной смесью (HCM) [1]. Например, HCM при традиционном GC анализе проб масляных фракций составляет около 95% площади хроматограммы и обычно не разрешается обычным анализом. Считается, что HCM в основном состоит из линейных, разветвленных и циклических изомеров алканов, меньшую часть составляют ароматические соединения [24]. Из-за этого при идентификации изомеров информация относительно их молекулярных структур в целом недоступна.

Также активно развивается VUV-детектирование для анализа нефтепродуктов [25]. Данный детектор позволяет регистрировать спектры поглощения газовой фазы в диапазоне 115–240 нм [26,27]. Используя этот диапазон длин волн, можно исследовать значительно большее число соединений, а не только те, которые традиционно исследуются по УФпоглощению (λ > 190 нм). Дополнительным преимуществом системы этого типа является то, что она также предоставляет пользователю полный спектр поглощения в любой момент анализа, что активно используется в качественном анализе.



Рисунок 2 – Часть хроматограммы GC×GC-ToF-MS (диапазон m/z 45-550) образца дизельного топлива [28]

Многомерная газовая хроматография (GC×GC) обеспечивает более высокую разделяющую способность [29]. В этом методе используются две капиллярные колонки с разными стационарными фазами, последовательно соединенные модулятором, который доставляет дискретные дозы аналита из первичной колонки во вторичную. В ходе анализа соединения схожей химической структуры группируются в отдельные кластеры в координатах индекс удерживания – индекс удерживания, что дает полезную информацию, которая помогает их идентифицировать (рисунок 2). GC×GC часто сочетается с времяпролетной масс-спектрометрией (ToF-MS), которая предоставляет дополнительную информацию для идентификации соединений. Эти преимущества делают GC×GC-ToF-MS привлекательным аналитическим методом для разделения сложных смесей и изучения широкого диапазона летучих и малолетучих органических соединений [30,31]. Однако полное разделение всех обнаруживаемых компонентов не может быть достигнуто из-за чрезвычайно высокой сложности многих образцов, а также из-за несовершенства оборудования [32]. Для решения проблем неполной идентификации во время анализа GC×GC-TOF-MS возможно использовать методы хемометрического анализа [33]. Эффективность большинства этих методов зависит от воспроизводимости времен удерживания в обоих измерениях, что может быть затруднительно GC×GC анализе. Неконтролируемые колебания инструментальных параметров, таких как температура, давление, а также эффекты матрицы и деградация стационарной фазы, могут вызывать сдвиги во времени удерживания, особенно, во втором измерении [34]. Было предложено несколько хемометрических методов для корректировки сдвигов времени удерживания в GC×GC анализе [35–37].

Хотя GC×GC-ToF-MS позволяет разделить тысячи пиков, многие из этих пиков не идентифицируются из-за отсутствия данных библиотеки масс-спектров. Это означает, что значительное количество компонентов все еще не изучено. В традиционных массспектрометрах используется ионизация электронным ударом (EI) при 70 эВ. Электрон передает большое количество избыточной энергии, вызывая фрагментацию аналита. Массспектрометрия электронного удара в большинстве случаев может быть полезна для идентификации молекул при условии, что масс-спектр доступен в опубликованной библиотеке EI MS, но для многих органических соединений, таких как изомерные алкановые структуры, обнаруженные в НСМ, эталонных спектров нет. Это связано с тем, что фрагментные ионы, обнаруженные в масс-спектрах алифатических соединений, например алканов, очень похожи (например, m/z 43, 57, 71, 85, 99 и т.д.), а пик молекулярного иона слаб или отсутствует. Поэтому интерпретация спектров EI-MS сложных смесей может быть неоднозначной. Эти ограничения в ЕІ привели к спросу на методы мягкой ионизации для масс-спектрометрии. Использование более низких энергий ионизации может приводить к меньшей фрагментации, а значит, сохранению гораздо большей доли молекулярного иона. Помимо этого, активно развиваются методы предсказания масс-спектра для неизвестных изомерных соединений [38,39].

Для решения подобных проблем было разработано несколько методов мягкой ионизации, таких как химическая ионизация (CI), ионизация полем (FI) и фотоионизация (PI). В CI обычно используют ионы-реагенты, полученные электронным ударом газареагента (такого как метан, изобутан или аммиак) при низком давлении. Ионы-реагенты реагируют с аналитом посредством ионно-молекулярных реакций. Хотя этот метод ионизации часто дает информацию о молекулярной массе с меньшей фрагментацией по сравнению с EI, результаты сильно зависят от типа газа-реагента, давления, времени реакции и природы образца. Кроме того, CI требует другой конфигурации ионного источника. FI генерирует доминирующие молекулярные ионы с небольшой фрагментацией или без нее. Также существует метод, который использует GC с параллельной масс- спектрометрией с жесткой (EI) и мягкой (FI) ионизации, подключенных к одному газовому хроматографу [40].

Наиболее популярным методом мягкой ионизации является метод PI, в котором используется два подвида ионизации, а именно многофотонная ионизация с усилением резонанса (REMPI) и однофотонная ионизация (SPI) [41]. REMPI очень чувствителен и

селективен к ароматическим и полиароматическим соединениям, что не позволяет применять этот метод ионизации к образцам сырой нефти, богатыми алифатическими соединениями [42,43]. Однако однофотонная ионизация в VUV (SPI VUV) области позволят проводить мягкую ионизацию всех классов органических соединений, включая алифатические алканы [44]. В некоторых работах применяли VUV-ионизацию при 10-10.5 эВ для выяснения некоторых структур внутри НСМ путем разделения компонентов с помощью газовой хроматографии [45]. Результаты показали, что наиболее распространенным изомером для каждого числа атомов углерода был линейный алкан, составляющий >30% от общей массы. Недостатками SPI VUV являются экспериментальная сложность метода и пониженная стабильность образующихся молекулярных ионов (катион-радикалы) по сравнению с другими методами, такими как MALDI и CI при атмосферном давлении.

Еще одним методом идентификации и анализа компонентов в составе сложных многокомпонентных смесей является хромато-распределительный метод. Этот метод анализа, основан на совместном использовании двух методов — распределения анализируемых соединений между двумя фазами (например, в системах жидкость – жидкость или жидкость – пар) и хроматографического анализа указанных фаз с целью распределения изучаемых определения коэффициентов загрязнений. В основе информации, полученной с использованием хромато-распределительного метода, вопервых, лежат данные по величинам констант распределения компонентов анализируемой пробы. Данный метод также можно комбинировать с идентификацией по индексу удерживания или масс-спектру. Совместное использование информации о составе сложных смесей, полученной этими методами, существенно повышает возможности и надежность как групповой, так и индивидуальной идентификации примесей органических соединений. Поскольку данные хроматографического разделения и данные по межфазному распределению являются важными качественными характеристиками вещества, их совместное использование значительно упрощает задачу идентификации соединений. Для решения этой задачи целесообразно применять различные комбинации фаз. Наибольший практический интерес представляет использование комбинаций фаз жидкость-жидкость.

Использование хромато-распределительного метода даёт возможность разделить процедуру идентификации на две достаточно независимые задачи: отнесение аналита к соответствующему гомологическому ряду (групповая идентификация) и уточнение его структуры (индивидуальная идентификация по индексу удерживания). Для групповой идентификации нужны параметры, характеризующие классы соединений, причём такие,

чтобы их можно было оценить, используя данные для минимального числа гомологов каждого из рядов.

1.1.3 Хромато-распределительный метод

В основе хромато-распределительного метода лежит распределение исследуемого компонента между двумя фазами с последующим хроматографическим анализом компонентов. В качестве таких фаз могут выступать два несмешивающихся растворителя или система жидкость – пар. В результате подобного анализа возможно извлечь дополнительный аналитический признак – коэффициент распределения компонента (*K*_p):

$$K_p = \frac{C_\alpha}{C_\beta} \tag{1}$$

где *К*_{*p*} – коэффициент распределения;

 C_{α} – концентрация компонента в фазе α ;

 C_{β} – концентрация компонента в фазе β .

Данный коэффициент является величиной, зависящей от структуры компонента. Совместное использование коэффициента распределения с другими хроматографическими признаками, такими как индекс удерживания и масс-спектр, позволяют значительно увеличить надежность идентификации компонентов в рамках хроматографического анализа. Помимо этого, возможно совмещать хромато-распределительный анализ с предварительной экстракцией для концентрирования анализируемых компонентов, что также расширяет возможности анализа.

Одной из первых работ по использованию двухфазных систем растворителей для идентификации веществ в хроматографическом анализе является работа Боумана [46]. В исследовались 7 двухфазных данной работе систем: гексан\ацетонитрил, изооктан/90 % диметилформамид, изооктан/90 % диметилсульфоксид, гептан/90 % этанол, изооктан\80 % ацетон, бензол\80 % метанол, хлороформ\60 % метанол. В приведенных системах были определены степени извлечения компонентов (р-значения) различных классов органических соединений: сложные эфиры, спирты, альдегиды, кетоны, органические кислоты и углеводороды. На основании полученных данных были сделаны выводы о возможности использования распределения компонентов в двухфазных системах для качественного хроматографического анализа. Помимо этого, получены зависимости влияния длины углеводородного радикала на степень извлечения.

Следующим этапом развития метода был переход от использования степени извлечения к коэффициенту распределения компонента. Данный этап связан с работами Березина [47]. Основным нововведением можно считать замену р-значения на относительный коэффициент распределения:

$$K_{p,i} = \frac{S_{\alpha,i}}{S_{\beta,i}} \cdot \frac{S_{\beta,st}}{S_{\alpha,st}} \cdot K_{p,st}$$
(2)

где $K_{p,i}$ – коэффициент распределения компонента между фазами α и β ;

 $S_{\alpha,i}$ и $S_{\beta,i}$ – площади хроматографических пиков компонента і в фазах α и β соотвественно;

 $S_{\alpha,st}$ и $S_{\beta,st}$ – площади хроматографических пиков стандарта в фазах α и β соотвественно;

 $K_{p,st}$ – коэффициент распределения стандартного соединения между фазами α и β .

Использование относительного коэффициента является близким аналогом внутреннего стандарта. Точность экспериментально определенного коэффициента распределения значительно повышается за счет использования в качестве стандарта вещества с заранее известным значением K_p . В первую очередь это связано с тем, что расчета K_p необходимо произвести хроматографический анализ обеих фаз для получения площадей пиков. При этом основной источник погрешностей анализа – неодинаковые вводимые объемы проб. Это может зависеть как от квалификации оператора, так и от надежности пневматической схемы прибора. Нормировка полученного отношения площадей на $K_{p,st}$ позволяет нивелировать погрешности вводы пробы.

На практике чаще всего применяется система из двух несмешивающихся растворителей. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, анализ жидких проб более удобен, чем анализ газообразных. Во-вторых, используя различные комбинации жидких растворителей возможно добиться легко определяемых концентраций аналита в пробе. Помимо этого, изменяя комбинацию растворителей возможно существенно повлиять на чувствительность анализа к различным гомологическим рядам.

Наиболее активно используемыми системами растворителей являются гексан\ацетонитрил, октанол/вода, додекан/вода и гептан/этиленгликоль. Система октанол\вода получила широкое распространение, в первую очередь как система для оценки токсичности различных экотоксикантов. Это связанно с тем, что данная система растворителей хорошо описывает поведение биологических мембран [48]. В частности, в работе [49] проводиться связь с коэффициентом распределения соединений в данной системе с фактором биоконцентрации (bioconcentration factor, BCF), который является основным показателем способности вещества накапливаться в живых организмах. Помимо этого, данная система также активно используется для селективного извлечения различных органических веществ. Например, октанол\вода используется для эффективного извлечения хлоруксусных кислот [50], янтарной кислоты [51] и левулиновой кислоты [52]. Также распространенным применением данной системы является концентрирование фенолов из сточных вод для последующего количественного определения [53]. Так как система октанол\вода активно используется как в аналитических, так и экологических целях за время ее использования было накоплено значительное количество коэффициентов распределения различных веществ. В качестве примера можно привести работу, где представлены коэффициенты распределения 611 простых органических соединений, которые охватывают все основные классы соединений [54]. Помимо этого, существуют работы более узкой направленности, чаще всего экологической, в которых определяются коэффициенты распределения широкого круга экотоксикантов [55].

Система гептан/этиленгликоль и ее модификации чаще всего исследуется как референсная система для моделирования извлечения ароматических и серосодержащих соединений из различных нефтепродуктов. Так в работе [56] исследовались возможности извлечения тиофена и бензотиофена этиленгликолем и диэтиленгликолем из гептана в качестве модельной системы. В работе [57] использовалась система из двух растворителей диметилформамид\этиленгликоль для селективного извлечения ароматических соединений с целью исследования возможности использования модели UNIFAC для моделирования данного процесса. Помимо извлечения ароматических соединений интерес вызывает и извлечение фенолов из углеводородных матриц. В [58] изучалось извлечение фенолов и крезолов из гептана при помощи этиленгликоля. В данной системе значения коэффициентов распределения исследуемых веществ составляло порядка 20 единиц, что позволяет использовать данную систему для селективного извлечения фенолов из продуктов переработки угля (каменноугольная смола). В [59] исследовалось извлечение фенола и крезолов. Также интерес вызывает использование систем глубоких эвтектических растворителей (deep eutectic solvents). Так в [60] исследовалась возможность использования глубоких эвтектических растворителей на основе этиленгликоля для обессеривания нефтепродуктов. В качестве модельной системы использовалась смесь гептана, тиофена и бензотиофена. В качестве солей для образования глубоко эвтектических растворителей использовались холин хлорид, а также различные соли тетрабутиламмония.

Система гексан\ацетонитрил также получила достаточно широкое распространение в аналитической практике. В работе [61] данная система использовалась для селективного извлечения и определения 150 широко используемых пестицидов. Ацетонитрил оказался эффективен для выделения и концентрирования пестицидов из матриц углеводородов и растительных масел. Описанные в работе константы распределения могут быть использованы для оценки возможностей экстракционного выделения, концентрирования и разделения пестицидов. В [62] коэффициенты распределения в системе гексан-ацетонитрил использовались для идентификации компонентов различных эфирных масел. В качестве эфирных масел использовались масла иланг-иланга, лаванды, бергамота, лимона и мандарина Misitano & Stracuzzi (Италия), эфирные масла сосны (Pinus sylvestris), ели (Picea abies), лиственницы (Larix europeae), можжевельника (Juniperus communis) и туи (Thuja occidentalis). В результате анализа данных эфирных масел были определены коэффициенты распределения 70 основных компонентов, которые присутствовали в эфирных маслах в определимых концентрациях. Также было показано, что использование этих значений на этапе групповой идентификации значительно повышает его достоверность.

В работе [63] для аналитических целей были определены коэффициенты распределения 170 соединений в системе гексан\ацетонитрил, которые включали в себя алкилароматические соединения, а также эфиры различного строения: алифатические эфиры, эфиры ароматических спиртов, ацетаты терпеновых спиртов.

В [64] система гексан\ацетонитрил использовалась для идентификации триметилсилильных производных фенолов, фенолкарбоновых кислот, моно- и дикарбоновых кислот. Для анализируемых классов производных также были получены диапазоны значений К_р для каждого класса. В [65] хромато-распределительным методом определялись компоненты эфирного масла борщевиков Heracleum.

Таблица 1 – Коэффициенты распределения для аналитически значимых двухфазных систем растворителей [66]. Нр – гептан; Нх – гексан; ACN – ацетонитрил; TFE – Трифторэтанол; DMF – Диметилформамид; PC – Пропиленкарбонат; DMSO –

Диметилсульфоксид; FA – формамид; EG - этиленгликоль

Вещество	Hp- TFE	Hx- ACN	Hp- DMF	Hp- PC	Hp- DMSO	Hp- FA	Hp- EG
1-Бромнафталин	8.45	0.94	0.30	1.23	-	23.44	-
1-Хлорнафталин	7.87	1.00	0.29	1.47	0.82	23.82	22.44
1,2-Диметилбензол	3.44	1.30	0.99	-	-	-	23.44
1.3-Диметилбензол	3.82	1.53	1.13	-	-	-	27.54
4-Метилфенол	0.07	0.04	0.02	-	-	-	0.01
Бенз[а]антрацен	16.03	0.45	-	0.39	0.22	26.61	-
Бензол	2.08	0.85	0.64	-	-	-	-
Дифенил	4.69	0.69	0.29	0.86	0.67	20.37	29.38
н-Бутилбензол	8.18	2.35	1.41	-	-	-	-
Дибензофуран	-	-	-	0.75	0.44	16.07	-

Вещество	Hp- TFE	Hx- ACN	Hp- DMF	Hp- PC	Hp- DMSO	Hp- FA	Hp- EG
Дибензпирен	62.95	0.23	-	-	-	-	16.33
Этилбензол	3.99	1.43	0.97	-	-	-	25.12
Флуорен	5.05	0.66	0.26	0.87	0.57	24.43	18.24
Нафталин	3.55	0.66	0.28	0.82	0.66	15.78	10.99
Перилен	8.26	0.22	0.03	0.19	0.08	21.43	21.43
Фенантрен	6.40	0.56	0.13	0.54	0.31	17.86	13.21
н-Пропилбензол	-	1.81	-	-	-	-	45.71
Пирен	-	-	-	-	0.27	-	17.91

В таблице 1 представлены коэффициенты распределения в аналитически значимых системах из наиболее полной общедоступной базы данных [66]. Как можно заметить использование систем гептан\формамид и гептан\этиленгликоль для анализа ароматических соединений осложнено слишком большими значениями К_р. Для системы гептан\трифторэтанол также наблюдаются слишком большие значения К_р. Система гептан\диметилформамид, наоборот, дает более низкие значение коэффициентов распределения, чем другие системы. На основании проанализированных данных наиболее удобной системой для анализа полярных компонентов нефтепродуктов (ароматических соединений) является система гексан-ацетонитрил. Это связано с тремя факторами. Вопервых, система гексан-ацетонитрил достаточно быстро расслаивается, что значительно упрощает использование данной системы растворителей. Во-вторых, для данной системы имеется обширная база данных экспериментально определенных коэффициентов распределения, которые могут быть использованы в качестве референсных при построении моделей. В-третьих, доступные экспериментальные данные говорят о том, что коэффициенты распределения ароматических соединений лежат в удобном для измерения диапазоне. Так, для нафталина К_р равен 0.66, для ксилолов в диапазоне 1.3-1.5.

1.2 Методы расчета коэффициентов распределения

1.2.1 Корреляционные методы и модель LSER

Основной проблемой использования хромато-распределительного метода является отсутствие данных о коэффициентах распределения анализируемых компонентов. Это связано с одной стороны с многообразием органических соединений, а с другой стороны с большим количеством систем несмешивающихся растворителей. Для решения данной проблемы необходимо предсказывать коэффициенты распределения потенциальных

аналитов с высокой точностью. На практике возможны два пути решения данной проблемы: использование корреляционных уравнений и использования термодинамического подхода.

В случае использования корреляционных уравнений активно используются уравнения, связывающие коэффициент распределения с другими физико-химическими свойствами вещества. В качестве таких свойств чаще всего используется температура кипения или хроматографический индекс удерживания. Так в работе [64] для расчета коэффициентов распределения в системе гексан – ацетонитрил использовалось следующее корреляционное уравнение:

$$\log K_p = a \log X + bY + c \tag{3}$$

где *X* – индекс удерживания соединения;

Y – молекулярная масса соединения, г/моль;

а, b, с – корреляционные коэффициенты.

В качестве исследуемых соединений выступали алифатические карбоновые кислоты. В данном случае зависимость $\log K_p = f(\log I, M_w)$ характеризуется высокими коэффициентами детерминации ($\mathbb{R}^2 = 0.99$).

Другим примером корреляционного уравнения для расчета коэффициентов распределения в двухфазных системах является уравнение следующего вида [63]:

$$\log K_p = kI + j \tag{4}$$

где *I* – индекс удерживания;

k, *j* – корреляционные коэффициенты.

В данном уравнении коэффициент k характеризует данную двухфазную систему растворителей. Численное значение коэффициента k для системы гексан\ацетонитрил составляет $(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-3}$, а для системы 1-октанол\вода – $(5.4 \pm 0.5) \cdot 10^{-3}$. В свою очередь j является характеристикой определенного гомологического ряда. Следовательно, для групповой идентификации компонентов желательно использовать групповой параметр j, представляющий собой комбинацию индексов удерживания и коэффициентов распределения.

Таблица 2 – Диапазоны индексов удерживания, коэффициентов распределения и параметра *j* для некоторых групп органических соединений [63]

Группа соединений	Диапазон индексов удерживания	Диапазон значений К _р	Значение параметра ј
н-Алканы С8-С15	800-1500	11.9-53.6	20.27 ± 0.03
Монотерпены С ₁₀ Н ₁₈	896-1088	3.99-7.99	0.28 ± 0.19
Сесквитерпены С ₁₅ Н ₂₄	1428-1528	6.0-11.0	0.55 ± 0.09
Алкилароматические углеводороды С7-С18	760-1640	1.07-7.88	0.70 ± 0.02

Группа соединений	Диапазон индексов удерживания	Диапазон значений К _р	Значение параметра ј
Гексаноаты алифатических спиртов C ₂ -C ₆	996-1382	1.61-4.01	0.79 ± 0.01
Пентаноаты алифатических спиртов С3-С5	825-1243	0.89-1.35	0.88 ± 0.01
Бутаноаты алифатических спиртов C ₁ -C ₆	800-1190	0.64-1.00	0.96 ± 0.04
Пропиловые эфиры карбоновых кислот C ₁₀ -C ₂₀	1493-2495	2.93-26.9	1.01 ± 0.02
Пропаноаты алифатических спиртов С2-С5	714-969	0.46-0.94	1.02 ± 0.02
Этиловые эфиры карбоновых кислот С10-С20	1394-2400	2.27-20.7	1.04 ± 0.01
Метиловые эфиры C ₁₀ -C ₂₀ карбоновых кислот	1326-2332	1.7-17.0	1.12 ± 0.02
Ацетат алифатических спиртов С ₄ -С ₂₂	812-2613	0.53-22.4	1.17 ± 0.05
Эпоксиды терпенов	1072-1585	0.38-4.3	1.22 ± 0.20
Формиаты алифатических спиртов С ₄ -С ₆	737-927	0.33-0.46	1.23 ± 0.03
Ацетаты монотерпеновых спиртов	1171-1420	0.93-1.28	1.24 ± 0.04
Ацетаты сесквитерпеновых спиртов	1700-1782	2.24-4.99	1.32 ± 0.09
Монотерпеновые спирты	1100-1227	0.25-0.50	1.62 ± 0.09
Сесквитерпеновые спирты	1537-1759	0.52-1.10	1.71 ± 0.09
Ацетаты фенилалкиловых спиртов	1192-1781	0.13-0.40	2.00 ± 0.08
Лактоны	1256-1711	0.08-0.34	2.32 ± 0.17

В качестве примера авторы приводят значения параметров *j* для различных групп соединений, которые представлены в таблице 2. Как можно заметить параметры *j* различаются для каждого исследованного класса органических соединений. Причем для близких классов значения *j* также оказываются близкими.

Другой корреляционной моделью для описания взаимодействий растворителя и растворенного вещества является модель LSER (linear solvation energy relationship). В работе [67] показано, что коэффициент распределения можно рассчитать, сведя его к линейной комбинации специфических слагаемых взаимодействия. В случае коэффициента распределения в системе двух жидких фаз уравнение выглядит следующим образом:

$$\log SP = c + rR + s\pi^{H} + a\Sigma\alpha^{H} + b\Sigma\beta^{H} + vV_{x}$$
(5)

где SP – свойство ряда растворенных веществ в данной системе растворителей;

R – избыточная молярная рефракция;

п^{*H*} – представляет собой комбинированный дескриптор поляризуемости;

 $\Sigma \alpha^{H}$ – дескриптор общей кислотностью водородной связи;

 $\Sigma \beta^{H}$ – дескриптор общей основности водородной связи;

V_x – характеристический объем Макгоуэна.

Дескрипторы растворенного вещества представляют собой влияние растворенного вещества на различные взаимодействия растворенного вещества с растворителем. Таким образом, коэффициенты c, r, s, a, b и v соответствуют дополнительному влиянию растворителя на эти взаимодействия. В такой интерпретации коэффициенты можно рассматривать как константы системы, которые характеризуют растворитель и содержат химическую информацию о рассматриваемой системе.

Константы системы можно интерпретировать следующим образом. Коэффициент r показывает склонность фазы к взаимодействию с растворенными веществами через π - и пэлектронные пары. Обычно r-коэффициент положительный, но для фаз, содержащих атомы фтора, r-коэффициент может быть отрицательным. Коэффициент s показывает склонность фазы взаимодействовать с поляризуемыми растворенными веществами, коэффициент aобозначает основность водородной связи фазы, а коэффициент b является мерой кислотности водородной связи фазы. Коэффициент v представляет собой меру эффектов полости (нарушения взаимодействия растворитель-растворитель). Он рассчитывается для любого соединения из набора констант атомных фрагментов, количества связей и количества циклов в молекуле в соответствии со следующей формулой:

$$V = \frac{\sum n_i v_i - 6.56(N - 1 + R)}{100} \tag{6}$$

где n_i – количество атомов *i*-го типа в молекуле;

 v_i – характеристический объем атома *i*-го типа, см³моль⁻¹;

N-общее количество атомов;

R – общее количество циклических структур в молекуле.

V нормируется, чтобы иметь диапазон значений, аналогичный другим дескрипторам, путем деления на 100.

Новые обозначения	Оригинальные обозначения	Физический смысл дескриптора LSER, метод определения
Е	R	Избыточная молярная рефракция. Для жидкостей рассчитывается по показателю преломления и характеристическому объему.
S	π^{H}	Поляризуемость. Определяется экспериментально.
А	$\Sigma \alpha^{H}$	Кислотность водородной связи. Определяется экспериментально.
В	Σeta^H	Основность водородной связи. Определяется экспериментально.
V	V	Характеристический объем Макгоуэна. Рассчитывается исходя из структуры вещества.

Таблица 3 – Дескрипторы модели LSER и их свойства

С развитием модели она обрела большое распространение в аналитической практике, так как позволяла предсказывать распределение различных аналитов между двумя растворителями для их экстракционного извлечения и концентрирования. В современной литературе чаще всего используются другие, упрощенные обозначения коэффициентов. Актуальные обозначения представлены в таблице 3. С учетом новых обозначений выражение для коэффициента распределения в системе жидкость – жидкость выглядит следующим образом:

$$\log K_p = c + eE + sS + aA + bB + vV$$
(7)

Строчные буквы в правой части уравнения — системные константы, описывающие взаимодействия двухфазной системы с растворенным веществом. Дескрипторы растворенных веществ обозначены заглавными буквами. Системные константы для двухфазной системы определяются с помощью множественного линейного регрессионного анализа экспериментальных констант распределения для различных соединений с известными значениями дескриптора в качестве зависимой переменной.

Распространенности модели в расчетах обусловлена ее крайней простой, и достаточно высокой точностью расчетов. Единожды определив дескрипторы для растворенного вещества возможно рассчитывать константы распределения для любой двухфазной системы. На данный момент имеются данные по дескрипторам для более чем 300 индивидуальных соединений, с которыми наиболее часто встречаются в аналитической практике [66]. Также в данной работе были определены дескрипторы для 19 различных пар растворителей. В настоящий момент это является наиболее полным доступным набором данных для модели LSER. Однако даже такого набора параметров индивидуальных соединений недостаточно для работы с нефтепродуктами, которые могут насчитывать сотни соединений. Отчасти данную проблему может решить групповая модификация модели LSER [68,69]. В данных работах дескрипторы веществ рассчитывались по аддитивной схеме. Для этого было предложен использовать набор из 81 атома и функциональных групп, из которых состояли исследуемые вещества. Корреляция расчетных значений дескрипторов с экспериментальными составила 0.95 (R²). Групповая модификация позволяет нивелировать недостаток малого набора параметров для индивидуальных соединений.

Основным недостатком данной модели является жесткая привязка к используемым парам несмешивающихся растворителей. В случае незначительной модификации системы необходимо заново экспериментально определять дескрипторы, что является весьма трудозатратой задачей. Также данная модель не позволяет учитывать влияния температуры на получаемые значения.

1.2.2 Термодинамический подход к расчету К_р

Для расчета или предсказания коэффициентов распределения компонентов в любой системе растворителей можно использовать термодинамический подход. В условиях термодинамического равновесия для распределяемого компонента можно записать следующее выражение:

$$\mu_{\alpha,i} = \mu_{\beta,i} \iff \mu_{\alpha,i}^0 + RT \ln a_{\alpha,i} = \mu_{\beta,i}^0 + RT \ln a_{\beta,i}$$
(8)

где $\mu_{\alpha,i}$ и $\mu_{\beta,i}$ – химический потенциал *i*-го компонента в фазе α и β соответственно;

 $\mu^{0}_{\alpha,i}$ и $\mu^{0}_{\beta,i}$ – стандартный химический потенциал *i*-го компонента в фазе α и β соответственно;

 $a_{\alpha,i}$ и $a_{\beta,i}$ – активность *i*-го компонента в фазе α и β соответственно.

Если в качестве стандартного состояния в обеих фазах выбирать чистое вещество *i*, то можно переписать условия термодинамического равновесия как равенство активностей компонента в двух фазах:

$$a_{\alpha,i} = a_{\beta,i} \Leftrightarrow \gamma_{\alpha,i} x_{\alpha,i} = \gamma_{\beta,i} x_{\beta,i} \tag{9}$$

где $\gamma_{\alpha,i}$ и $\gamma_{\beta,i}$ – коэффициенты активности *i*-го компонента в фазе α и β соответственно;

 $x_{\alpha,i}$ и $x_{\beta,i}$ – мольные доли *i*-го компонента в фазе α и β соответственно.

В случае хромато-распределительного метода концентрации анализируемых компонентов обычно очень малы (мольная доля меньше 0.01). В таких условиях обе фазы можно считать разбавленными растворами по этому компоненту [70]. В таком случае при использовании симметричной нормировки коэффициенты активности компонента перестают зависеть от концентрации, и они становятся равными предельным коэффициентам активности компонента в соответствующих фазах:

$$\frac{x_{\beta,i}}{x_{\alpha,i}} = \frac{\gamma_{\alpha,i}^{\infty}}{\gamma_{\beta,i}^{\infty}} = K_x \tag{10}$$

где $\gamma^{\infty}_{\alpha,i}$ и $\gamma^{\infty}_{\beta,i}$ – предельные значение коэффициентов активности;

*К*_{*х*} – константа распределения, выраженная через мольные доли.

В хроматографической практике удобнее использовать коэффициент распределения, выраженный в иной форме:

$$K_p = \frac{C_\alpha}{C_\beta} = K_x \cdot \frac{v_\beta}{v_\alpha} \tag{11}$$

где C_{α} и C_{β} – молярные концентрации исследуемых компонентов;

 v_{α} и v_{β} – молярные объемы сосуществующих фаз.

Используя термодинамический подход, коэффициенты активности компонентов могут быть рассчитаны с использованием любой термодинамической модели. При этом подобный расчет сможет учитывать как изменения состава сосуществующих фаз несмешивающихся растворителей, так и изменение температуры. В случае растворов неэлектролитов наибольшую точность показывают модели локального состава, обзор которых представлен в разделе 1.5.

1.3 Влияние асфальтенов на седиментационную устойчивость остаточных

топлив

1.3.1 Структура и свойства асфальтенов

Асфальтены являются наиболее тяжелыми ароматическими компонентами сырой нефти и тяжелых нефтепродуктов. Асфальтены это сложная молекулярная смесь соединений различного состава и строения, которые представляют собой рыхлые, неплавкие твердые вещества. Асфальтены выделяются как отдельный класс с точки зрения растворимости, а не конкретной химической структуры. В первую очередь это связано с простотой подобной классификации, и отчасти из-за сложности определения молекулярных свойств индивидуальных асфальтенов. Чаще всего асфальтены классифицируют как группу веществ, которые нерастворимы в н-гептане и растворимы в толуоле [71].

Несмотря на то, что асфальтены выделяются как отдельный класс только по растворимости, было установлено, что асфальтены демонстрируют схожие химические свойства. Многие физико-химические свойства асфальтенов были тщательно изучены, что позволило более подробно изучить их молекулярную структуры, также выявить склонность к агрегации. Асфальтены состоят преимущественно из углерода и водорода с атомным соотношением С:Н около 1.1 [72]. ¹³С-ЯМР показывает, что около 40 % углерода в асфальтенах нефти является ароматическим [73]. Асфальтены продуктов термической переработки изучены в гораздо меньшей степени. ¹Н-ЯМР и ИК показывают, что углерод в боковых цепях состоит в метиленовых и метильных группах [73]. Асфальтены также содержат гетероатомы на уровне нескольких массовых процентов. Спектроскопии XANES [74,75] и XPS [76] показывают, что сера преимущественно находится в тиофеновых и сульфидных группах, а также незначительная часть в сульфоксидах. Метод XANES также использовался, чтобы показать, что весь азот асфальтенов находится в ароматических кольцах, как пиррольных (преимущество), так и пиридиновых [77]. Методы рентгеновского [78], нейтронного [79,80] и оптического [81] рассеяния применялись для изучения закономерностей агрегационных свойств асфальтенов. На основе обобщения этих данных было установлено, что диаметр наноагрегатов и кластеров асфальтенов составляет примерно 60 Å.

Несмотря на обилие сведений об асфальтенах, некоторые их свойства вызывают многие научные дискуссии. В частности, это касается измерения молекулярной массы, где в различных исследованиях значения различаются в десятки раз. Коллигативные методы, такие как осмометрия паровой фазы (VPO), использовались для измерения молекулярной массы асфальтенов. Данные методы давали значения в несколько тысяч а.е.м. (до 10000 а.е.м.) [82]. Однако высокая концентрация асфальтенов в растворе, необходимая для данных методов, может приводить к образованию агрегатов или нанокластеров асфальтенов. Измерение свойств агрегатов, а не отдельных молекул, приводит к завышенным оценкам молекулярных масс асфальтенов [83,84]. Во время систематического изучения агрегационных свойств асфальтов были определены критические концентрации образования агрегатов для асфальтенов [82]. GPC (gel permeation chromatography) также применялась для оценки размера молекул асфальтенов, по сравнению с известными стандартами, молекулярной массы. Однако использовались концентрации, превышающие критическую концентрацию образования агрегатов. Кроме того, существует значительная неопределенность при сравнении взаимодействия асфальтенов и полистирольных стандартов с матрицей GPC, что усугубляет трудности определения молекулярной массы асфальтенов с помощью GPC [85,86]. Применение масс-спектроскопии с полевой ионизацией (FIMS) к асфальтенам показывает, что молекулярная масса асфальтенов составляет порядка 800 а.е.м. [87]. Масс-спектроскопия с лазерной десорбцией (LDMS) также использовалась для измерения молекулярной массы асфальтенов. Исследуемые асфальтены, полученные из нефтяных остатков, имели молекулярную массу около 400 а.е.м. [88]. Были предприняты обширные усилия, чтобы исключить избыточную фрагментацию в данных анализах. Тем не менее, проблема противоречивых результатов измерения молекулярной массы при использовании различных методов анализа является причиной значительных научных дискуссий.

Еще одним ключевым вопросом молекулярной структуры асфальтенов является количество колец в конденсированной части. Прямых измерений количества конденсированных кольцевых систем на молекулу асфальтена не проводилось. Результаты масс-спектроскопии использовались для измерения количества ароматических колец в молекуле, но эти результаты не позволяют отличить системы конденсированных колец от систем с отдельными кольцами [88]. Преобладающее число колец, слитых в асфальтенароматических фрагментах, колеблется от 4 до 20. Большие числа для количества конденсированных колец несовместимы с данными о низких молекулярных массах, что

также приводит к противоречиям. Если более высокие молекулярные массы асфальтенов правильными, молекулах асфальтенов являются то В должно быть много конденсированных ароматических фрагментов. Дискуссия о молекулярных массах асфальтенов в основном сводится к тому, связаны ли отдельные ароматические фрагменты асфальтенов ковалентно друг с другом через насыщенные мостики или ароматические фрагменты связаны посредством ван-дер-ваальсовых взаимодействий и диполь-дипольных взаимодействий. Различные методы позволяют предположить, что среднее число колец, слитых в ароматических фрагментах асфальтенов, составляет менее 10. Эти методы ЯMP, включают рассеяние рентгеновских лучей, оптическое поглощение И флуоресцентную эмиссионную спектроскопию [89]. Сканирующая туннельная микроскопия (STM) использовалась для непосредственного изображения ароматических (проводящих) компонентов молекул асфальтенов [90]. Оценки размера фрагментов конденсированных ароматических колец на этих изображениях составляют приблизительно 10 Å, при этом шесть колец, слившихся в хромофоре, особенно очевидны. Сравнение результатов этих методов привело к общему мнению, что ароматические фрагменты асфальтенов содержат 4-10 конденсированных колец.

1.3.2 Влияние асфальтенов на свойства судового топлива

грузоперевозок, Непрерывный ежегодный рост осуществляемых морским транспортом, приводит к увеличению выбросов загрязняющих веществ в воздух морских акваторий. Так, в 2019 году морским транспортом было перевезено 11 млрд. тонн грузов, что обеспечивает потребность в судовом топливе порядка 233 млн. тонн в год [91]. Согласно докладу Международной морской организации (ІМО) ежегодно в мире в судовое топливо перерабатывается 300 млн. тонн нефти [92]. ІМО отвечает за развитие международного судоходства в направлении обеспечения безопасности и охраны окружающей среды. Последние правила включают в себя контроль топливных стандартов и сокращение выбросов оксидов углерода, азота и серы. Актуальные ограничения, введенные в действие в 2020 году, предусматривают снижение содержания серы в топливе до 0.5 мас.% в открытом море и до 0.1 мас.% в зонах особого экологического контроля (SECA) [91]. К настоящему моменту судоходная отрасль имеет несколько вариантов применения низкосернистых остаточных судовых топлив, позволяющих соблюдать предъявляемые экологические требования, включая применение альтернативных видов топлива.

Одним из способов получения низкосернистых остаточных судовых топлив (ОСТ) является селективное компаундирование, т.е. смешение остаточных сернистых и дистиллятных малосернистых компонентов [93,94]. Основной проблемой при их

получении является обеспечение седиментационной стабильности смесевого остаточного судового топлива [95]. Задача, связанная с оптимизацией компонентного состава судового топлива, состоящего из парафино-нафтеновых, ароматических углеводородов, смол и асфальтенов, осложненная введением новых экологических требований по содержанию серы [91], вынуждает производителей использовать потенциально несовместимые компоненты в смеси. Нестабильность судового топлива возникает из-за смешения несовместимых компонентов, так как топливо теряет седиментационную устойчивость в связи с выпадением в осадок асфальтенов. Содержание асфальтенов в некоторых нефтяных 30 мас.% более, фракциях может достигать И что значительно усложняет компаундирование [96]. Растворимость асфальтенов в нефтях, нефтепродуктах и индивидуальных углеводородах различных видах неодинакова и имеет определяющее значение для седиментационной стабильности остаточных судовых топлив при их хранении, транспортировке и применении [97]. В стабильных углеводородных системах асфальтены находятся в диспергированном состоянии. Асфальтены, полученные из различного по генезису углеводородного сырья, обладают различным составом, структурой [98,99], и имеют различные параметры растворимости в углеводородном топливе постоянного состава [100-102].

Основным критерием определения стабильности остаточных судовых топлив является общий осадок по методу ISO 10307-2:2009¹, который был выбран в качестве наиболее адекватного показателя, характеризующего стабильность топливной системы. Существуют также экспресс-методы прогнозирования стабильности топливной смеси на основе имеющихся данных по углеводородному составу [103,104]. Установление компонентного состава, при котором топливная смесь будет стабильна и не будет образовывать осадок при хранении и использовании является важной и трудоемкой задачей для разработки рецептуры остаточного судового топлива [105–107]. Для этого могут быть использованы экспериментальные трехкомпонентные фазовые диаграммы, которые позволяют сократить количество экспериментов для поиска оптимального компонентного состава низкосернистого остаточного судового топлива.

Углеводородный состав топлива имеет определяющее значение на стабильность углеводородной топливной системы. В судовом топливе богатом ароматическими углеводородами, асфальтены могут оставаться в диспергированном состоянии, а в топливе, содержащем избыточное количество парафинов, может образоваться осадок, затрудняющий нормальную работу топливной системы судна. Таким образом,

¹ ISO 10307-2:2009 Petroleum products – Total sediment in residual fuel oils – Part 2: Determination using standard procedures for aging

приготовление судовых топлив путем селективного компаундирования требует знаний о групповом углеводородном составе компонентов и о растворимости асфальтенов в дистиллятных компонентах.

1.4 Подходы к прогнозированию седиментационной устойчивости

(растворимости) асфальтенов

В настоящий момент существует два основных подхода для описания фазовых равновесий асфальтенов: коллоидный и термодинамический (подход растворимости), которые различаются своей концепцией существования асфальтенов в растворе. Подход, основанный на растворимости, предполагает, что асфальтены полностью растворяются в нефтепродукте. Выпадение в осадок происходит, когда растворимость падает ниже порогового уровня. Теория регулярных растворов являются основной теорией для описания термодинамического подхода к растворимости асфальтенов. Коллоидный подход предполагает стабилизацию асфальтенов в виде коллоидных частиц смолами и ароматическими соединениями, адсорбированными на их поверхности, и их осаждение в результате десорбции данных компонентов. Таким образом, десорбция достаточного количества смол с поверхности асфальтенов вызывает их дестабилизацию и осаждение.

1.4.1 Коллоидный подход

Коллоидный подход рассматривает асфальтены как коллоид, пептизированный смолами в углеводородной смеси. Концепция существования асфальтенов в коллоидном состоянии в течение многих лет широко исследовалась с использованием различных теорий. Коллоидная теория была впервые предложена в 1940 году [108]. В данном подходе необходимо наличие определенного количества смол и ароматических соединений, чтобы поддерживать стабильность молекул асфальтенов в нефти или нефтепродукте. Агрегаты возникают в результате агрегации или взаимного притяжения коллоидов из-за недостатка смол в смеси [109]. Модели в коллоидном подходе включают модель Леонтаритиса и Мансури [110], модель Викторова и Фироозабади [111] и модель Пана и Фироозабади [112]. Не смотря на наличие физико-химических моделей, на практике использование коллоидного подхода сводиться к расчету различных индексов седиментационной устойчивости. Большинство индексов используют соотношения между различными SARAфракциями в нефтепродукте или нефти.

• Индекс стабильности асфальтенов (Asphaltene stability index)

Данный показатель основан на предположении что асфальтены в нефти и нефтепродуктах находятся в коллоидном состоянии. При этом основное влияние на стабильность коллоидных частиц асфальтенов оказывают смолы, так как они оказывают пептизирующее действие на асфальтены. Индекс стабильности рассчитывается из

соотношения асфальтен-смола $(^{A}/_{R})$, чем выше данное соотношение, тем выше вероятность выпадения асфальтенов в осадок. Обычно за критическую точку принимается значение $^{A}/_{R} = 0.35$. Если индекс стабильности меньше 0.35, то система считается стабильной [113].

• Индекс коллоидной нестабильности (Colloidal instability index, CII)

СІІ основан на SARA анализе исследуемого нефтепродукта, в результате которого определяются массовые доли асфальтенов, смол, ароматических и насыщенных углеводородов. Формула для расчета индекса коллоидной нестабильности выглядит следующим образом:

$$CII = \frac{(Asphaltene, wt\%) + (Saturates, wt\%)}{(Aromatic, wt\%) + (Resin, wt\%)}$$
(12)

Чем ниже CII, тем выше устойчивость асфальтенов. Такой показатель стабильности считается относительным при оценке того, является ли определенная смесь стабильнее другой. Если CII \geq 0.9, асфальтены имеет тенденцию к выпадению в осадок, когда CII \leq 0.7, асфальтены практически всегда стабильны [114].

• Индекс коллоидной стабильности (Colloidal stability index, CSI)

В работе [115] был представлен новый показатель стабильности (CSI) для сырой нефти, основанный на составе сырой нефти и полярности ее компонентов. В CSI учитываются как количественные, так и качественные взаимодействия компонентов нефти:

$$CSI = \frac{(\varepsilon^{asph})(Asphaltene, wt\%) + (\varepsilon^{sat})(Saturates, wt\%)}{(\varepsilon^{arom})(Aromatic, wt\%) + (\varepsilon^{res})(Resin, wt\%)}$$
(13)

где ε^{asph} , ε^{sat} , ε^{arom} и ε^{res} – диэлектрическая проницаемость асфальтенов, насыщенных соединений, смол и ароматических соединений соответственно.

В частности, для нестабильных образцов сырой нефти $\varepsilon^{asph} = 18.4$ и $\varepsilon^{res} = 3.8$, тогда как стабильной сырой нефти $\varepsilon^{asph} = 5.5$ и $\varepsilon^{res} = 4.7$. Как правило, $\varepsilon^{sat} = 1.921$ и $\varepsilon^{arom} = 2.379$ для всех видов сырой нефти. Если CSI > 0.95, сырая нефть нестабильна и склонна к выпадению асфальтенов. В обратном случае нефть стабильна, риска осаждения асфальтенов нет.

• Диаграмма Станкевича



Рисунок 3 – Пример диаграммы Станкевича для образца сырой нефти [116]

Для анализа стабильности нефти и нефтепродуктов Станкевич предложил использовать диаграмму двух соотношений: насыщенные/ароматические соединения и асфальтены/смолы для определения склонности к асфальтенов к осаждению. Этот график обеспечивает быструю оценку потенциальной области нестабильности асфальтенов путем разделения стабильных и нестабильных областей линией метастабильности. На рисунке 3 продемонстрирована диаграмма Станкевича на примере сырой нефти. Из рисунка видно, что сырая нефть стабильна, когда отношение A/R меньше 0.05, независимо от отношения S/Ar [117].

• Параметр Хейтхауса (Heithaus parameter, P)

Метод позволяет прогнозировать стабильность сырой нефти и битума путем титрования [118]. В эксперименте раствор сырой нефти или битума в ароматическом растворителе, таком как толуол или α-метилнафталин, титруют алкановым растворителем (н-гептаном, изооктаном или н-гексадеканом) до тех пор, пока не произойдет осаждение асфальтенов. Параметр Хейтхауса (Р), рассчитывается следующим образом:

$$P = \frac{P_0}{1 - P_a} \tag{14}$$

где *P*₀ – растворимость мальтенов;

 P_a – растворимость асфальтенов в битуме.

Когда P < 1, система является нестабильной, и образец склонен к образованию осадка асфальтенов. При P > 1 система будет стабильной.

Несмотря на достаточную точность эмпирических методов в рамках коллоидного подхода у них есть и значительные недостатки. Во-первых, данные модели жестко привязаны к параметрам стабильности, которые определяются только на основе экспериментов и их статистической обработки. Во-вторых, имеются проблемы при переносе результатов оценки стабильности с одного типа нефтепродуктов на другой, так как могут поменяться значения критических индексов стабильности.

1.4.2 Использование термодинамических моделей

При использовании термодинамических моделей предполагается, что молекулы асфальтенов растворимы в нефти или нефтепродукте. Процесс осаждения происходит, когда растворимость асфальтенов при данных условиях меньше, чем их фактическое содержание. Наиболее часто используются модели, основанные на теории регулярных растворов, предложенные Флори [119], Хаггинсом [120], Скэтчардом и Гильдебрандом [121], Скоттом и Магатом [122]. Эти модели первоначально были предложены для термодинамического описания свойств растворов полимеров, а затем использованы для моделирования растворимости асфальтенов.

В данных моделях для описания растворимости асфальтенов применяется параметр растворимости. Основанный на параметре растворимости подход включает прямой расчет растворимости асфальтенов по уравнению Скэтчарда-Гильдебранда или расчет параметров взаимодействия (например, параметра Флори) между асфальтенами и остальными составляющими исследуемой системы.

В подобных моделях параметр растворимости δ определяется как:

$$\delta^2 = \frac{\Delta U}{V} \tag{15}$$

где ΔU – молярная энергия испарения, Дж/моль;

V – молярный объем, м³/моль.

Применение данных о параметрах растворимости для предсказания осаждения асфальтенов и взаимодействия асфальтенов с растворителем используется с 70х годов [123]. Кроме того, была предпринята попытка сравнить растворимость асфальтенов с параметром растворимости растворителя, получив диапазон растворимости, который широко используется в химии полимеров [124–126]. Модели, основанные на параметре растворимости, описывают любые взаимодействия в нефти посредством предположения, что нефть состоит из двух объемных фаз: асфальтенов и деасфальтизированной нефти. Любые изменения фазовых равновесий в такой двухкомпонентной системе вызваны изменениями параметра растворимости любого из двух псевдокомпонентов. Такие изменения могут быть связаны с растворением газа в фазе или добавлением жидких алифатических углеводородов. С другой стороны, изменение температуры также может вызвать изменения параметров растворимости, что может быть использовано для предсказания зависимости растворимости от температуры. Обычный подход к расчету количества выпавшего осадка заключается в определении разницы между количеством асфальтенов, присутствующих в нефти, и растворимостью асфальтенов в данных условиях. Подобный метод предполагает обратимость, а также то, что асфальтены и смолы являются отдельными молекулярными структурами. Однако это не является истиной, так как фаза, которая осаждается при обработке нефти различными растворителями, может представлять смесь компонентов нефтепродуктов с асфальтенами, а не чистую фазу асфальтенов [127]. Замечено также, что растворимость выделенных асфальтенов в растворителях не согласуется с количеством асфальтенов, которые были получены из нефти теми же растворителями [128].

В моделях, использующих параметр растворимости, этот параметр предполагается одинаковым в жидком и твердом состоянии. Однако различия δ для твердого и жидкого состояние может оказать существенное влияние на модель [129]. Различие обусловлено в теплоте плавления твердого соединения:

$$\left(\delta_i^S\right)^2 = \left(\delta_i^L\right)^2 + \frac{\Delta H_{f,i}}{V_i} \tag{16}$$

где δ_i^S и δ_i^L – параметр растворимости в твердом и жидком состоянии соответственно;

Δ*H*_{*f*,*i*} – теплота плавления, Дж/моль;

 V_i – молярный объем, м³/моль.

Однако на практике трудно измерить теплоту плавления асфальтенов, поскольку они разлагаются при повышенной температуре, следовательно, такую поправку трудно внести для параметра растворимости асфальтенов. В большинстве работ предполагается, что данная поправка оказывает очень ограниченное влияние на фазовое равновесие.

• Уравнение Скэтчарда-Гильдебранда

Этот подход к определению растворимости асфальтенов достаточно прост и предполагает, что теории регулярных растворов применимы к системам нефтепродуктов посредством использования уравнения Скэтчарда-Гильдебранда [130]:

$$\ln a_a = \ln x_a + \frac{M_a}{RT\rho_a} [\varphi_s^2 (\delta_s - \delta_a)^2]$$
(17)

где *a*_{*a*} – активность растворенного вещества;

*x*_{*a*} – растворимость, мольная доля;

M_a – молекулярная масса, г/моль;

 ρ_a – плотность, г/м³;

 φ_s – объемная доля растворителя;

δ_s и δ_a – параметры растворимости растворенного асфальтена и деасфальтизированного нефтепродукта.

Если предположить наличие нерастворимых асфальтенов в равновесии с асфальтенами в растворе, то активность растворенного вещества должна быть равна единице, т.е.: $a_a = 1$. Тогда:

$$\ln x_a = -\frac{M_a}{RT\rho_a} [\varphi_s^2 (\delta_s - \delta_a)^2]$$
(18)

Основным преимуществом данного выражения является то, что растворимость рассчитывается на основе свойств отдельных компонентов. Однако этот подход, основан на предположении, что между отдельными компонентами не происходит специфических взаимодействий. Данный недостаток особенно сильно себя проявляет в невозможности учета взаимодействий смолы – асфальтены.

Входными параметрами модели являются молекулярная масса асфальтена, плотность, а также параметры растворимости асфальтена и растворителя. Параметр растворимости асфальтенов обычно определяется из точечных испытаний растворов в смесях гептана и толуола различного состава. Параметр растворимости деасфальтизированной нефти оценивается по корреляции с физическими свойствами, например с удельным весом. Модель была успешно применена для описания осаждения асфальтенов из нефти различными растворителями [131,132].

• Уравнение Флори-Хаггинса

В работе [133] для прогнозирования поведения асфальтенов в растворе впервые была использована модель растворимости полимеров Флори-Хаггинса:

$$\ln \varphi_{a,max} = \left(\frac{V_a}{V_s} - 1\right) \left(\varphi_s - X\varphi_s^2\right) \tag{19}$$

где $\varphi_{a,max}$ – максимальная объемная доля растворенного асфальтена;

 V_a и V_s – молярный объем асфальтена и растворителя соответственно, м³/моль;

Х – параметр взаимодействия Флори, Дж/моль;

 φ_s – объемная доля растворителя.

Параметр взаимодействия Х, можно рассчитать по следующему уравнению:

$$X = \frac{V_a}{RT} (\delta_a - \delta_s)^2 \tag{20}$$

Если предположить, что $\varphi_s \gg \varphi_a$, то можно прийти к следующему выражению:

$$\ln \varphi_{a,max} = \left(\frac{V_a}{V_s} - 1\right) - \frac{V_a}{RT} (\delta_a - \delta_s)^2 \tag{21}$$

Эта модель может быть использована для расчета объемной доли растворимого асфальтена, $\varphi_{a,max}$, исходя из свойств отдельных компонентов. Данная модель также была успешна применена для описания процесса осаждения асфальтенов из сырой нефти различными растворителями [134,135]. Также модифицированная версия данного

уравнения в последние годы активно используется для описания градиента содержания асфальтенов в природных резервуарах углеводородов [136,137].

Для данной модели основными параметрами являются молярный объем и параметр растворимости асфальтеновых компонентов. Молярный объем зависит от молекулярной массы и плотности. Параметр растворимости можно оценить путем измерения растворимости асфальтенов в различных растворителях с известными параметрами растворимости. Предполагается, что асфальтены имеют параметр растворимости, близкий к параметру растворимости наилучшего растворителя.

• Уравнение Скота-Магата

Эта модель основана на предыдущей модели. В данной модели асфальтены рассматриваются как смесь полимеров, различающихся по молекулярной массе. Для учета различия в молекулярных массах было использовано молекулярно-массовое распределение, а параметр взаимодействия Флори был дополнен введением параметра взаимодействия l_{12} [138]:

$$X = \frac{V_a}{V_{mix}} - 1 - \frac{V_a}{RT} \left[(\delta_a - \delta_s)^2 + l_{12} 2\delta_a \delta_s \right]$$
(22)

где V_{mix} – молярный объем раствора, м³/моль.

Параметр взаимодействия *l*₁₂ рассчитывается по эмпирической формуле:

$$l_{12} = c + dM \tag{23}$$

где *с*, *d* – корреляционные коэффициенты;

М – средняя молекулярная масса, г/моль.

Эта модель больше соответствует физической природе асфальтенов, чем другие модели за счет учета полидисперсной природы асфальтенов. Для данной модели наблюдалось хорошее соответствие эксперименту, но предсказание влияния изменений числа атомов углерода в осаждающем алкане на выход осадка было не точным. Так по модели было предсказано значительное уменьшение в выходе осадка из гептана по сравнению с гексаном. Кроме того, начальное осаждение и фазовые диаграммы смесей диоксида углерода и нефти также были смоделированы с использованием этого подхода [139].

Параметрами данной модели являются константы с и d, молекулярно-массовое распределение, молекулярная масса асфальтенов, количество асфальтенов в растворе и параметр растворимости асфальтенов.
• Использование уравнения Шредера - Ван-Лаара

Другим подходом для расчета растворимости отдельных компонентов в углеводородных системах является прямое использование уравнения Шредера – Ван-Лаара:

$$ln(\gamma_a \cdot x_a) = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f}\right)$$
(24)

где ΔH_f – теплота плавления асфальтена, Дж/моль;

Т – температура системы, К;

Т_f – температура плавления асфальтена, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль-1·К-1;

*х*_{*a*} – мольная доля компонента;

*γ*_{*a*} – коэффициент активности асфальтена.

Основным преимуществом данного подхода является его термодинамическая обобщенность. Это выражается в том, что при использовании данного уравнения коэффициент активности может быть рассчитан по любой удобной модели. В качестве подобных моделей могут выступать модели регулярных, атермических растворов или модели локального состава. Последние получили крайне широкое распространение в нефтепереработке.

В качестве примера можно привести работу [127], где уравнение Шредера - Ван-Лаара совместно с моделью UNIQUAC использовалось для термодинамического описания процесса осаждения асфальтенов. При этом асфальтеновая фаза принималась как набор нескольких псевдокомпонентов, образующих твердый раствор. В [140] было показано, что можно использовать уравнение Шредера – Ван-Лаара для описания растворимости нафталина в нормальных спиртах C_1 - C_4 , хлороформе, ацетоне, н-гексане, циклогексаноле. Важность этих результатов обусловлена тем, что нафталин по своей сути является упрощенной молекулой асфальтена, а именно системой конденсированных ароматических колец. Помимо систем с твердым при нормальных условиях компонентом, удалось также с высокой точностью описать образование твердых фаз в системах фенол-этанол и бензолфенол при пониженных температурах (до -40 °C). Другим примером можно назвать описание процесса осаждения н-парафинов в дизельном топливе при низких температурах [141–143].

Основной причиной недостаточного распространения данного подхода на описание процесса осаждения асфальтенов из различных углеводородных систем можно назвать их переменный состав. Если в случае осаждения н-парафинов дизельного топлива набор исследуемых соединений является ограниченным, то в случае асфальтенов это не так. Асфальтены в зависимости от своего происхождения могут различаться всеми своими структурно-химическими параметрами – плотностью, молекулярной массой, строением, соотношением алифатического и ароматического углерода. Все эти вариации параметров значительно усложняют термодинамическое моделирование процессов связанных с асфальтенами. Однако, в случае преодоления данного барьера данный подход является крайне перспективным, особенно при совместном использовании с моделями локального состава. Интерес именно к моделям локального состава обусловлен их высокой точностью, универсальностью и возможностью вариаций как состава, так и температуры.

1.5 Модели локального состава

На данный момент наиболее часто используемыми термодинамическими моделями для описания различного рода фазовых равновесий (жидкость-жидкость, жидкость-пар, жидкость-твердое) являются модели локального состава. В основе данной группы моделей лежат представления о локальном составе растворов. В моделях локального состава относительное различие локальных и средних по раствору концентраций компонентов связывают с разностью энергий взаимодействия одноименных и разноименных молекулярных пар Больцмановским распределением:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j}{x_i} e^{-\frac{C_{ji}}{RT}}$$
(25)

где x_{ii} – доля молекул *j* в составе ближайшего окружения центральной молекулы *i*;

 x_{ii} – доля молекул *i* в составе ближайшего окружения центральной молекулы *i*;

 x_i – средняя концентрация молекулы j;

*x*_{*i*} – средняя концентрация молекулы *i*;

C_{ii} – параметр модели, характеризующий разность энергий взаимодействия пар *j*-*i* и *i*-*i*.

Параметры парного взаимодействия чаще всего определяются на основе экспериментальных данных. Первой моделью локального состава является модель Вильсона [144]:

$$\ln \gamma_{i} = 1 - \ln \left(\sum_{j=1}^{n} x_{j} \Lambda_{ij} \right) - \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{x_{k} \Lambda_{ki}}{\sum_{j=1}^{n} x_{j} \Lambda_{kj}} \right)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_{j}^{(l)}}{v_{i}^{(l)}} e^{-\frac{C_{ij}}{RT}}$$
(26)

где x_i – мольная доля компонента;

 Λ_{ij} – приведенные значения параметров взаимодействия; $v_j^{(l)}$ и $v_i^{(l)}$ – молярные объёмы чистых жидких компонентов; Сіі – параметр взаимодействия.

Локальные мольные доли были введены Вильсоном для расчета локальной объемной доли, где отклонение от макроскопической концентрации учитывается с помощью энергий взаимодействия между различными соединениями с использованием коэффициентов Больцмана. Уравнения для многокомпонентного раствора содержат только параметры составляющих бинарных систем. Таким образом, равновесие в многокомпонентных системах предсказывается по данным о бинарных. В этом состоит главное преимущество уравнений Вильсона (и других уравнений локального состава) перед более ранними уравнениями для коэффициентов активности. Другое достоинство модели Вильсона состоит в приближенном учете влияния температуры на g^E .

Главный недостаток модели Вильсона – ее неспособность описывать свойства расслаивающихся растворов (ни при каких значениях параметров модели не удовлетворяется термодинамическое условие неустойчивости системы относительно образования новой фазы). Данный недостаток был исправлен в последующих моделях локального состава.

1.5.1 Модель NRTL

Модель NRTL является модификацией двухжидкостной модели Скотта [145]. Общее число независимых параметров уравнения, описывающего *i-j* бинарный раствор, равно трем: α_{ij} , C_{ij} , C_{ji} . При недостаточно полной или недостаточно точной экспериментальной информации о системе оценка параметра α_{ij} ненадежна. В этом случае его значение часто задают в соответствии с химической природой системы и следующими рекомендациями авторов уравнения:

• *α_{ij}* = 0.2 для смесей насыщенных углеводородов с полярными неассоциированными жидкостями, для систем с малой взаимной растворимостью компонентов;

• α_{ij} = 0.3 для систем с небольшими отклонениями от идеальности, для смесей воды с полярными неассоциированными веществами;

• $\alpha_{ii} = 0.4$ для смесей насыщенных углеводородов с перфторуглеводородами:

• α_{ij} = 0.47 для смесей полярных самоассоциирующих веществ (например, спиртов, пиридина) с неполярными веществами, с водой, для смесей полярных веществ с четыреххлористым углеродом.

Значение, равное нулю, означает, что смесь полностью случайна. Фактически параметр неслучайности равен 2/Z, где Z — постоянная решетки (значения Z для жидкостей варьируются от 8 до 12), но чаще всего α_{ii} рассматривается как регулируемый параметр.

По этой причине NRTL часто используется в «полной» форме, т.е. с использованием *α_{ij}* в качестве третьего регулируемого параметра модели.

Модель NRTL обладает большой гибкостью, что обеспечивает способность описывать самые различные типы зависимости коэффициентов активности от состава. Сохраняя основные достоинства уравнений Вильсона, уравнения NRTL способны также описывать системы с расслаиванием, благодаря чему часто используются для расчета равновесий жидкость – жидкость [146,147] и жидкость – жидкость – пар [148,149]. На данный момент модель NRTL является основной при моделировании равновесий в пакете Aspen HYSYS, который является наиболее часто используемым при проектировании процессов нефтепереработки. Основным недостатком модели является сложность ее применения к растворам макромолекул.

1.5.2 Модель UNIQUAC

Модель UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical equation) [150] сочетает концепцию локального состава с теорией Гуггенгейма. Величины g^E и y_i рассматривают как сумму двух вкладов – комбинаторного, обусловленного различиями в размерах и форме молекул, и остаточного, определяемого в основном энергетикой межмолекулярных взаимодействий:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i \ comb} + \ln \gamma_{i \ res} \tag{27}$$

Уравнение для комбинаторного вклада имеют следующий вид:

$$\ln \gamma_{i \ comb} = 1 - V_i + \ln V_i - \frac{z}{2} q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right)$$
(28)

где $V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$ – объемная доля/мольная доля компонента *i*; $F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$ – доля площади поверхности/мольная доля компонента *i*;

z – координационное число, обычно принимается равным 10;

 q_i – относительная Ван-дер-Ваальсова площадь поверхности компонента i;

*r*_{*i*} – относительная Ван-дер-Ваальсовов объем компонента *i*;

Уравнение для остаточного вклада имеют следующий вид:

$$\ln \gamma_{i\,res} = q_i \left[1 - \ln \frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_j q_j x_j} - \sum_j \frac{q_j x_j \tau_{ij}}{\sum_k q_k x_k \tau_{kj}} \right]$$
(29)

где $\tau_{ji} = \exp\left(\frac{-\Delta u_{ij}}{RT}\right);$

 Δu_{ij} – параметр взаимодействия между компонентами *i* и *j*.

Для каждой бинарной системы i-j должны быть оценены два параметра взаимодействия: C_{ij} , C_{ji} . Геометрические параметры r_i , q_i являются характеристиками чистых веществ, они могут быть рассчитаны суммированием соответствующих вкладов химических групп, составляющих молекулу. Подобно другим уравнениям локального

состава, уравнения UNIQUAC приближенно учитывают температурную зависимость величин g^E , y_i , описывают многокомпонентный раствор на основе только параметров бинарного взаимодействия. Модель UNIQUAC также применима к системам с расслаивающимися растворами [151,152].

По качеству описания равновесий жидкость - пар и жидкость - жидкость модель UNIQUAC в среднем соответствует модели NRTL, но содержит, в расчете на пару компонентов, на один оцениваемый параметр меньше. Последнее важно при расчете параметров для бинарных систем с малой взаимной растворимостью компонентов, когда для обоснованного расчета трех параметров данных недостаточно, а также в любом другом случае очень ограниченной экспериментальной информации о системе [153]. Ценное свойство модели – учет в явной форме комбинаторного вклада в g^E , что позволяет применять модель к растворам полимеров [154–156].

1.5.3 Достоинства и недостатки моделей локального состава

Обобщая информацию о приведенных моделях, можно сделать вывод, что все приведенные модели могут быть успешно применены к расчету многокомпонентных равновесий жидкость-пар (VLE), но модель Уилсона не может быть применена для описания равновесий жидкость-жидкость (LLE) независимо от значения параметров взаимодействия. NRTL и UNIQUAC можно одинаково эффективно использовать как для описания равновесий жидкость-пар, так и для равновесий жидкость-жидкость. В случае равновесия жидкость-жидкость наибольшая точность достигается в бинарных системах, в многокомпонентных системах точность может быть значительно ниже. NRTL в большинстве случаев может применяться и к избыточным энтальпиям (за счет дополнительного параметра) [157]. UNIQUAC с параметрами, зависящими от температуры (более двух параметров взаимодействия на каждую пару компонентов) также позволяет рассчитывать избыточные энтальпии с большой точностью [158]. Следующими пунктами можно обобщить основные сильные стороны моделей локального состава:

1. Для полярных систем, таких как системы спирт-алканы, простые модели могут привести к ложному расщеплению фаз, в то время как модели локального состава точно описывают подобные системы [159];

2. Не имея достаточного количества экспериментальных данных, параметры моделей локального состава могут быть оценены по ограниченному набору точек, например, из данных коэффициента активности при бесконечном разбавлении, или растворимости. Такие расчетные параметры часто дают хорошие результаты при больших концентрациях [160];

3. NRTL и UNIQUAC можно использовать для описания равновесий жидкость-пар и жидкость-жидкость, используя одинаковый набор параметров. Однако для некоторых систем используются отдельные наборы параметров для описания соответствующих видов равновесий [161];

4. UNIQUAC является эффективной моделью, широко применимой к различным жидким смесям неэлектролитов, содержащим неполярные, полярных и ассоциированные компоненты. К числу основных объектов можно отнести углеводороды, нитрилы, кетоны, спирты, альдегиды, кислоты;

5. Модели локального состава обеспечивают высокую точность описания бинарных VLE даже для очень сложных систем, в том числе имеющих ассоциированные компоненты. Однако, в некоторых случаях двух параметров недостаточно для представления высококачественных моделей, но для большинства практических приложений двух параметров достаточно для описания равновесий;

6. Модели локального состава также успешно применяются для описаний равновесия растворенное вещество-осадок (SLE) различных типов смесей, включая фармацевтические препараты [162–165]. Данные SLE могут быть крайне полезными для получения параметров моделей для соединений, для которых экспериментальные данные VLE малочисленны или недоступны. Однако не всегда возможно удовлетворительно описать фазовые равновесия (VLE и SLE) с помощью моделей локального состава в широком диапазоне температур.

Основным недостатком моделей локального состава является необходимость использования параметров парных взаимодействий. Это не является проблемой при работе с бинарными системами A-B, так как для таких систем необходимо всего два параметра взаимодействия: AB и BA. В случае тройных систем A-B-C количество необходимых параметров увеличивается до 6: AB, AC, BC, BA, CA, CB. Таким образом в реальных углеводородных системах, которые могут насчитывать десятки и сотни компонентов напрямую использовать модели локального состава практически невозможно, так как для этого необходимо выделить все компоненты исследуемой системы в чистом виде и изучить все необходимые бинарные системы. К тому же жесткая потребность наличия параметров взаимодействия сводит на нет предсказательную силу данных моделей, так как невозможно рассчитать коэффициенты активности для неизвестных соединений. Решить данные проблемы возможно используя групповые теории растворов.

1.5.4 Групповые модели растворов

Наиболее распространенным методами предсказания свойств растворов химических соединений являются так называемые методы группового подхода. В них молекулы

разбиваются на отдельные фрагменты, чаще всего функциональные группы. Такой подход позволяет рассчитывать коэффициенты активности отдельных компонентов в составе сложной смеси. Для органических молекул такой подход является эффективным в силу того, что они построены из довольно ограниченного набора функциональных групп. Так набор из групп CH₃, CH₂, CH, C и OH позволяет сконструировать любой алкан, циклоалкан или алифатический спирт, включая многоатомный. Например, н-гексан (CH₃-(CH₂)₄-CH₃) состоит из двух СН₃ групп и четырех СН₂ групп. А этанол содержит одну СН₃ группу, одну CH₂ и одну ОН группу. Добавляя группу для простых эфиров (С-О-С) и для сложных (СООС), получаем возможность строить не только молекулы простых и сложных эфиров, но и молекулы гидроксиэфиров. Для рассмотрения аминов вводится NH₂ группа, а для ароматических соединений вводится две группы ароматического углерода (АСН – ароматический углерод с атомом водорода и АС – ароматический углерод без атома водорода). Некоторые вещества (CH₃OH, H₂O, CH₃CN) выделяются в отдельные группы. Обычно это родоначальники гомологических рядов или вещества, которые по своим свойствам резко отличаются от свойств типичных органических веществ. Возможность расчета коэффициентов активности компонентов в составе смеси позволяет рассчитывать большое количество физико-химических свойств используя уравнения химической термодинамики. Большим преимуществом групповых моделей является то, что количество функциональных групп намного меньше, чем количество возможных молекул.

Обычно для расчета коэффициента активности в групповых моделях используется специальная нормировка, которая основана на использовании энергии Гиббса групп в смеси и избыточной энергии Гиббса раствора чистого соединении. Для чистого соединения i, состоящего из функциональных групп, можно получить следующее выражение для молярной (g^E) и полной избыточной энергии Гиббса (G^E):

$$\frac{g^{E(i)}}{RT} = \sum_{k} X_{k}^{(i)} \ln \Gamma_{k}^{(i)}$$
(30)

$$\frac{G^{E(i)}}{RT} = n^{(i)} \sum_{k} \nu_{k}^{(i)} \ln \Gamma_{k}^{(i)}$$
(31)

где $X_k^{(i)} = \frac{v_k^{(i)}}{v^{(i)}}$ – мольная доля группы k в соединении i; $v_k^{(i)}$ – количество групп k в компоненте i; $v^{(i)}$ – количество групп в компоненте i; $\Gamma_k^{(i)}$ – коэффициент активности группы k в чистом компоненте i; $n^{(i)}$ – число молей компонента i.

-

Для смеси, состоящей из функциональных групп, можно написать

$$\frac{g^{E(m)}}{RT} = \sum_{k} X_k \, \ln \Gamma_k \tag{32}$$

$$\frac{G^{E(m)}}{RT} = \sum_{i} \left(n^{(i)} \nu^{(i)} \right) \sum_{k} X_{k} \ln \Gamma_{k} = \sum_{i} \sum_{k} n^{(i)} \nu^{(i)} \ln \Gamma_{k}$$
(33)

где Γ_k – коэффициент активности группы k в смеси;

 $n^{(i)} v^{(i)}$ – общее количество молей групп компонента *i*;

 $\sum_{i} (n^{(i)} v^{(i)})$ – общее количество молей групп в смеси;

$$X_k^{(i)} = rac{\sum_i \left(n^{(i)} v_k^{(i)}
ight)}{\sum_i \left(n^{(i)} v^{(i)}
ight)}$$
 – мольная доля группы k в смеси.

Из разности избыточных энергий Гиббса групп в смеси и в чистом соединении (стандартное состояние) можно вывести выражение для искомого коэффициента активности γ_i :

$$\frac{G^{E}}{RT} = \sum_{k} n^{(i)} \ln \gamma_{i} = \frac{G^{E(m)}}{RT} - \sum_{i} \frac{G^{E(m)}}{RT} = \\
= \sum_{i} \sum_{k} n^{(i)} \nu_{k}^{(i)} \ln \Gamma_{k} - \sum_{i} \sum_{k} n^{(i)} \nu_{k}^{(i)} \ln \Gamma_{k}^{(i)} = \\
= \sum_{i} n^{(i)} \left[\sum_{k} \nu_{k}^{(i)} \left(\ln \Gamma_{k} - \ln \Gamma_{k}^{(i)} \right) \right]$$
(34)

что приводит к уравнению для расчета коэффициента активности с использованием группового подхода:

$$\ln \gamma_i = \sum_k \nu_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right)$$
(35)

Первым методом группового вклада для прогнозирования VLE (коэффициентов активности) была модель ASOG (Analytical Solution of Group) [166], разработанная в Shell. Метод ASOG использует модель Уилсона для описания зависимости коэффициентов групповой активности от концентрации. В настоящий момент модель ASOG используется редко, так как была вытеснена более точными моделями.

1.5.5 Классическая модель UNIFAC

В 1975 году Фреденслунд и соавторы опубликовали модель UNIFAC [167]. Как и модель ASOG, модель UNIFAC основана на концепции группового вклада. Но в методе UNIFAC коэффициенты активности рассчитываются из комбинаторной и остаточной частей так же, как в модели UNIQUAC. В то время как независимая от температуры комбинаторная часть учитывает размер и форму молекул, то есть энтропийный вклад, остаточная часть учитывает энтальпийные взаимодействия в системе:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i \ comb} + \ln \gamma_{i \ res} \tag{36}$$

Комбинаторную часть $\ln \gamma_{i \ comb}$ можно рассчитать с помощью следующего уравнения, идентичного комбинаторному вкладу модели UNIQUAC:

$$\ln \gamma_{i \ comb} = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right)$$
(37)

где V_i – отношение объем/молярная доля *i*-го компонента;

 F_i – отношение площади поверхности к мольной доле *i*-го компонента.

Величины V_i и F_i могут быть рассчитаны для данного состава с использованием относительных ван-дер-ваальсовых объемов (r_i) и ван-дер-ваальсовых площадей поверхности молекул (q_i):

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \tag{38}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_i x_j} \tag{39}$$

В модели UNIFAC Ван-дер-Ваальсовы параметры r_i и q_i могут быть рассчитаны с использованием относительных объемов группы R_k и относительных площадей поверхности группы Q_k , которые могут быть получены из рентгеновских данных. Значения R_k и Q_k могут быть получены из табличных свойств отдельных атомов, опубликованных Бонди [168].

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \tag{40}$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \tag{41}$$

где $v_k^{(i)}$ – количество функциональных групп типа *i* в соединении *i*.

Зависящая от температуры остаточная часть $\ln \gamma_{i\,res}$ учитывает взаимодействие между различными соединениями. В модели UNIFAC эта часть рассчитывается путем с использованием коэффициентов активности групп Γ_k и $\Gamma_k^{(i)}$:

$$\ln \gamma_{i \, res} = \sum_{k} \nu_{k}^{(i)} \left(\ln \Gamma_{k} - \ln \Gamma_{k}^{(i)} \right) \tag{42}$$

где Γ_k и $\Gamma_k^{(i)}$ – коэффициенты групповой активности для группы k в смеси и чистого соединения i соответственно.

Для описания концентрационной зависимости коэффициентов групповой активности используется уравнение UNIQUAC для остаточной части:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$$
(43)

Доли площади поверхности Θ_m и мольные доли X_m группы т можно рассчитать, используя следующие соотношения:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \tag{44}$$

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(j)} x_j} \tag{45}$$

Параметр Ψ_{nm} содержит параметр группового взаимодействия a_{nm} между функциональными группами n и m:

$$\Psi_{nm} = exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \tag{46}$$

Эти функциональные группы называются главными группами. Они часто состоят из более чем одной подгруппы. Например, в случае алканов необходимо различать подгруппы CH₃, CH₂, CH и C. Различные подгруппы алканов имеют разные значения объемов и площадей, но одинаковые значения параметров межгруппового взаимодействия. То же самое относится и к кетоновой группе, где необходимо различать группы CH₃CO, CH₂CO и CHCO. В UNIFAC для каждой основной комбинации групп требуются два независимых от температуры параметра группового взаимодействия (a_{nm} , a_{mn}), которые определялись корреляционным путем по экспериментальным данным равновесия жидкость-пар (VLE), хранящимся в банке данных Дортмунда [169]. По определению параметры группового взаимодействия объемов взаимодействия между одинаковыми главными группами (a_{nn}) равны 0.

Из-за высокой предсказательной способности модели при описании равновесий жидкость-пар, она также активно используется в Aspen HYSIS. Однако, несмотря на множество успешных приложений для описания равновесий жидкость-пар, UNIFAC также имеет несколько недостатков. Например, получаются неудовлетворительные результаты для:

- коэффициентов активности при бесконечном разбавлении;
- некоторых равновесий жидкость-жидкость;
- сильно асимметричных систем.

Все эти недостатки неудивительны так как параметры модели оптимизировались только с учетом данных равновесий жидкость-пар. Поскольку данные жидкость-пар обычно измеряются только между 5 и 95 мол.% для симметричных или слегка асимметричных систем, экстраполяция до бесконечного разбавления может приводить к серьезным отклонениям. Для решения данных проблем были подготовлены специальные параметры межгруппового взаимодействия на основе интересующий свойств. В исследовании [170] параметры модели UNIFAC были оптимизированы на основе коэффициентов активности при бесконечном разбавлении. Полученная модель значительно увеличила точность расчета коэффициентов активности при бесконечном разбавлении. В работе [171] для оптимизации использовались только параметры равновесий жидкость-

жидкость, что также позволило значительно увеличить точность соответствующих расчетов.

С помощью модели UNIFAC можно легко сравнивать различные альтернативные процессы химической технологии и выбирать подходящие растворители для таких процессов разделения, как азеотропная перегонка, экстракционная перегонка и экстракция, можно предсказать влияние растворителей на химическое равновесие и т.д. UNIFAC также можно применять для предоставления искусственных данных при подборе отсутствующих бинарных параметров для других моделей локального состава.

1.5.6 Модифицированная модель UNIFAC

Чтобы увеличить точность модели UNIFAC для всех типов расчетов была разработана модифицированная модель UNIFAC (modified UNIFAC) [172]. Основные отличия от оригинальной модели UNIFAC:

• Для улучшения точности описания асимметричных систем введена эмпирически модифицированная комбинаторная часть;

 Используются зависящие от температуры параметры группового взаимодействия;

• Добавлены дополнительные главные группы.

В отличие от исходного UNIFAC, для подбора температурно-зависимых параметров группового взаимодействия модифицированного UNIFAC помимо данных равновесия жидкость-пар используются также следующие данные:

- коэффициенты активности при бесконечном разбавлении;
- данные по избыточной энтальпии;
- данные по избыточной теплоемкости;
- данные равновесия жидкость-пар;
- данные равновесия твердое-жидкость для простых эвтектических систем;
- данные по азеотропии.

Различные термодинамические свойства предоставляют различную важную информацию для подбора надежных параметров, зависящих от температуры. Вклад разных источников параметров можно обобщить следующим образом:

1. Данные равновесия жидкость-пар дает информацию о коэффициентах активности для широкого диапазона составов (5-95 мол.%).

2. Данные коэффициентов активности при бесконечном разбавлении увеличивают точность расчетов в разбавленных растворах.

3. В то же время значения у[∞], измеренные методом газожидкостной хроматографии, дают информацию о поведении асимметричных систем. 4. Избыточные энтальпии дают необходимую информацию о температурной зависимости параметров взаимодействия.

Изменения модифицированного UNIFAC по сравнению с исходным UNIFAC приведены ниже. Комбинаторная часть рассчитывается с использованием следующего модифицированного эмпирического уравнения:

$$\ln \gamma_{i \ comb} = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right)$$
(47)

для которого, помимо V_i используется следующее соотношение объем/молярная доля V_i' :

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j}$$
(48)

Для описания температурной зависимости в формулу были введены линейные и квадратичные параметры, зависящие от температуры.:

$$\Psi_{nm} = exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right)$$
(49)

Линейные параметры группового взаимодействия (a_{nm} и b_{nm}) используется для описания коэффициентов активности и избыточных энтальпий. Квадратичные параметры (c_{nm}) используются, когда система показывает сильную температурную зависимость

На сегодняшний день параметры доступны для 99 основных групп [173]. В последние годы были введены новые основные группы для различных типов амидов, изоцианатов, эпоксидов, ангидридов, пероксидов, карбонатов, различных соединений серы и т.д. Также область применимости была расширена даже до систем с ионными жидкостями [174]. Из-за важности модифицированного UNIFAC для разработки процессов диапазон применимости постоянно расширяется за счет заполнения пробелов в таблице параметров и пересмотра некоторых существующих параметров с помощью систематически измеренных данных и использования новых экспериментальных данных, опубликованных и сохраненных в банк данных Дортмунда [175]. С 1996 г. дальнейшее расширение (т.е. пересмотр существующих параметров, заполнение пробелов в матрице параметров или введение новых основных групп) осуществляется в рамках консорциума UNIFAC.

При переходе от UNIFAC к модифицированному UNIFAC результаты заметно улучшились не только для VLE, но и для SLE, LLE, избыточных энтальпий, избыточных теплоемкостей и коэффициентов активности при бесконечном разбавлении [176]. Помимо предсказания фазовых равновесий, UNIFAC и модифицированный UNIFAC могут быть использованы для других приложений, представляющих большой практический интерес, например, для расчета коэффициентов распределения октанол–вода [177], температуры вспышки горючих жидких смесей [178], или поверхностном натяжении смесей различных органических соединений [179,180].

Модифицированная модель UNIFAC, является мощной и надежной прогностической моделью. Но, несмотря на большие преимущества по сравнению с классической моделью UNIFAC, она демонстрирует типичные недостатки моделей групповых растворов:

1. В рамках модели UNIFAC невозможно учитывать изомерные эффекты. Это означает, что одинаковые коэффициенты активности получаются, например, для о-/м-/п-ксилола или фенантрена/антрацена. Но в случае расчета VLE или SLE это не представляет большой проблемы, так как стандартные значения давления насыщенного пара, температуры плавления и теплоты плавления, имеют гораздо большее значение, чем малые различия коэффициентов активности;

2. Иногда необходимо вводить специальные параметры для первого члена гомологического ряда, например, метанола, муравьиной кислоты и др.;

3. Ненадежные результаты получаются в том случае, если необходимо учитывать большое количество функциональных групп, например когда молекула состоит из большого количества разных групп. Но в этих случаях аналогичные проблемы наблюдаются и для других моделей.

1.6 Выводы к главе 1

Процесс идентификации индивидуальных компонентов нефтепродуктов можно используя хромато-распределительный значительно улучшить, метод. За счет использования данного метода возможно извлечь дополнительный идентификационный признак – коэффициент распределения, который является чувствительным к структуре химического соединения. При этом наиболее эффективным методом расчета коэффициентов распределения является прямой термодинамический расчет, С использованием коэффициентов активности исследуемого компонента в несмешивающихся фазах растворителей. Такой подход оказывается эффективен так как позволяет учитывать вариации химического состава несмешивающихся фаз, а также влияние температуры. Проблему определения стабильности асфальтенов в углеводородных системах также можно свести к расчету коэффициентов активности и использования уравнения Шредера. Такой подход также отличается обобщенностью, которая выражается в возможности использовать любую удобную термодинамическую модель для расчета коэффициентов активности. Таким образом обе приведенные проблемы можно свести к проблеме надежного расчета коэффициентов активности неизученных соединений в углеводородных системах.

Наиболее активно используемыми моделями для описания фазовых равновесий являются модели локального состава, а именно модели UNIQUAC и NRTL. Они позволяют

с высокой точностью описывать все виды фазовых равновесий: газ-жидкость, жидкостьжидкость и твердое-жидкость. Основным их недостатком является необходимость заранее знать бинарные параметры взаимодействия для каждой пары компонентов в исследуемой системе. В случае нефтепродуктов это практически невозможно, так как они насчитывают сотни, а по многим оценкам тысячи компонентов. По этой причине прямое использование моделей локального состава не позволяют описывать равновесия для неизвестных систем. Данного недостатка лишены групповые теории растворов, из которых основной является модель UNIFAC. За годы ее развития было предложено несколько наборов параметров взаимодействия для разных видов равновесий, а также предложены модификации данной модели.

На основании приведенных доводов исследование применимости модели UNIFAC для расчета коэффициентов распределения нефтепродуктов, а также расчета растворимости асфальтенов в многокомпонентных системах является важной практической и фундаментальной задачей. Решить данную задачу возможно только имея обширные экспериментальные данные, которые можно было бы сравнить с расчетными. После получения необходимых экспериментальных данных будет возможно построить необходимые модели для описания изучаемых процессов. При этом расчет коэффициентов распределения сможет служить сразу двум целям. Во-первых, подобным расчетом можно на более простых системах оценить применимость модели для расчета коэффициентов активности полициклических ароматических соединений, которые являются более простыми структурными аналогами асфальтенов. Во-вторых, содержание ароматических соединений является важным параметром, значительно влияющим на растворимость асфальтенов. Таким образом за счет применения одной термодинамической модели будет возможно будет как разработать метод расчета растворимости асфальтенов, так и увеличить точность определения одного из наиболее значимых параметров модели.

Глава 2 Объекты и методы

2.1 Экспериментальная часть

2.1.1 Используемые образцы нефтепродуктов для экспериментального определения коэффициентов распределения

В качестве исследуемых объектов были использованы четыре образца нефтепродуктов:

- прямогонная дизельная фракция;
- прямогонная гидроочищенная дизельная фракция;
- дизельная фракция установки гидрокрекинга;
- широкая дистиллятная фракция процесса замедленного коксования.

Образцы дизельных фракций были получены с действующих промышленных установок нефтеперерабатывающих заводов. Широкая дистиллятная фракция установки замедленного коксования была получена на лабораторной установке.

2.1.2 Используемые образцы нефтепродуктов для построения диаграмм седиментационной устойчивости

В качестве исследуемых объектов были использованы пять образцов нефтепродуктов:

• Вакуумный остаток (ВакО) – продукт вакуумной перегонки нефти. Остаточный компонент судового топлива, содержащий асфальтены;

• Остаток висбрекинга (ВисО) – продукт висбрекинга указанного выше вакуумного остатка. Остаточный компонент судового топлива, содержащий асфальтены;

• Тяжелая смола пиролиза (ТСП) – остаточный продукт пиролиза газобензиновой смеси. Остаточный компонент судового топлива, содержащий асфальтены;

• Гидроочищенная дизельная фракция (ГДФ) – продукт гидроочистки прямогонной дизельной фракции. Дистиллятный компонент судового топлива, имеющий высокое содержание насыщенных;

• Легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) – продукт каталитического крекинга вакуумного газойля. Дистиллятный компонент судового топлива, имеющий высокое содержание ароматических соединений;

Подробная характеристика каждого образца представлена в разделе 4.2.

2.1.3 Методика хроматографического анализа

Хроматографический анализ проводили на двух хроматографах: хромато-массспектрометре Shimadzu GC-QP2010SE (Shimadzu Scientific Instruments, Inc., Columbia MD), оборудованном колонкой RTX-5MS (30 m x 0.25 mm x 0.25 um) и хроматографе с пламенноионизационным детектором Agilent GC 6890N, оборудованном колонкой HP-5MS (60 m x 0.25 mm x 0.25 um). Для ввода пробы использовали split и splitless режимы, в случае split режима сброс равнялся 20:1, а в splitless режиме время до включения сброса равнялось 60 с. Программа термостата состояла из начальной изотермы 50 °C (в течении 10 минут), затем температуру повышали до 290 °C со скоростью 10 °C/мин и выдерживали в течении 10 минут. Температура ионного источника масс-детектора равнялась 200 °C, температура интерфейса 290 °C. Диапазон сканирования масс был выбран 45-500 m/z с длительностью съемки 0.3 с. Температура пламенно-ионизационного детектора равнялась 250 °C. Объем вводимой пробы 1 мкл. Пламенно-ионизационный детектор использовался для определения коэффициентов распределения в модельной смеси, для работы с нефтепродуктами использовался масс-детектор.

2.1.4 Проведение экстракции и распределение компонентов в системе гексанацетонитрил

Пробоподготовка состояла из трех последовательных процессов экстракции. На первом этапе в стеклянный флакон объемом 10 мл с силиконовой пробкой помещали 1 мл исследуемой смеси, затем добавляли 2 мл ацетонитрила и интенсивно встряхивали в течении 5 минут. Затем пробу оставляли в покое на 10 минут для расслаивания, после чего отбирали ацетонитрильную фазу. В случае исследования образцов нефтепродуктов ацетонитрильная фаза располагалась сверху. Отобранную ацетонитрильную фазу переносили в новый стеклянный флакон на 10 мл и добавляли туда 2 мл гексана. Смесь снова интенсивно встряхивали в течении 5 минут и оставляли расслаиваться на 10 минут. Экстракцию проводили при температуре 20 °C. После этого ацетонитрильную фазу повторно отбирали и смешивали с 2 мл гексана. Использование исходного нефтепродукта, а не его раствора на первом этапе позволяет извлечь значительные, легко определяемые концентрации анализируемых компонентов. Две стадии экстракции н-гексаном необходимы для удаления максимального количества алифатических соединений.

2.1.5 Расчет и нормировка коэффициентов распределения по экспериментальным данным

Для корректного использования коэффициентов распределения при идентификации компонентов прежде всего необходимо уметь рассчитывать эти величины из результатов GC-MS анализа сосуществующих фаз. Прежде всего нужно добиться однозначного и надежного соответствия пиков каждого из веществ на хроматограммах обеих фаз. Так как хроматограммы дизельных фракций содержат большое количество пиков (100 и более) ручная разметка хроматограммы и расчет коэффициентов распределения компонентов по TIC или SIM является весьма трудоемкой операцией. Для расчета коэффициентов в автоматическом режиме использовали программу на языке программирования Python. На первом этапе при помощи GCMS Postrun Analysis происходила автоматическая разметка

хроматограммы по ТІС. В результате чего в зависимости от анализируемого объекта размечалось 100-200 пиков. После этого результаты разметки экспортировались в текстовый файл, который содержит информацию о масс-спектре в каждый момент сканирования для каждого пика, а также базовую массу. После извлечения всех базовых пиков происходила повторная разметка хроматограммы по массиву базовых масс в режиме SIM. Подобная операция проводилась для фазы богатой гексаном и фазы богатой ацетонитрилом, в результате чего для каждой фазы получали массив пиков по SIM. Для увеличения надежности расчета проводили коррекцию времени удерживания в гексановой фазе по легко идентифицируемым веществам (нафталин, флуорен, антрацен) при помощи линейной зависимости:

$$t_{hex}' = at_{hex} + b \tag{50}$$

где t'_{hex} – время выхода компонента на хроматограмме гексановой фазы;

t_{hex} – скорректированное время выхода компонента по ацетонитрильной фазе;

а и *b* – корреляционные параметры. При нормальном выполнении анализа коэффициенты а и b лежат в диапазонах 0.99-1.01 и ±2 с соответственно.

При расчете коэффициентов распределения площадь пика вещества в ацетонитрильной фазе всегда помещалась в знаменатель. Экспериментальный коэффициент распределения рассчитывался по формуле 51, для этого каждому пику в фазе богатой ацетонитрилом, полученному путем разметки хроматограммы по TIC, находился соответствующий пик рассчитанный по SIM, после этого искался SIM пик в фазе богатой гексаном с соответствующим временем входа:

$$K_p = \frac{S_h}{S_a} \cdot \frac{S_a^{st}}{S_h^{st}} \cdot K_p^{st} = \frac{S_h}{S_a} \cdot \alpha, \alpha = \frac{S_a^{st}}{S_h^{st}} \cdot K_p^{st}$$
(51)

где *K*_p – коэффициент распределения;

K^{*st*}_{*p*} – коэффициент распределения стандарта;

S_h – площадь пика компонента в фазе, богатой гексаном;

- *S_a* площадь пика компонента в фазе, богатой ацетонитрилом;
- S_h^{st} площадь пика внутреннего стандарта в фазе, богатой гексаном;

 S_a^{st} – площадь пика внутреннего стандарта в фазе, богатой ацетонитрилом;

а – поправочный коэффициент.

Такой метод расчета позволяет рассчитывать коэффициенты распределения по хроматограммам с различными объемами вводимых проб или полученных при различных режимах. Например, фаза, богатая ацетонитрилом, может хроматографироваться в режиме «split» (со сбросом), а фаза, богатая гексаном, в режиме «splitless» (без сброса).

2.1.6 SARA анализ остаточных нефтепродуктов

Групповой углеводородный состав остаточных компонентов определяли методом SARA анализа. Данный метод основан на разделении на четыре аналитические группы соединений по растворимости: насыщенные (saturates), ароматические (aromatics), смолы (resins), асфальтены (asphaltenes). Пробу деасфальтизируют н-гептаном в соотношении 1:40 (проба : н-гептан). Затем мальтены заливают в заполненную силикагелем колонку и последовательно элюируют смесью бензола и гексана (3:7 соответственно), а затем смесью бензола и этанола (1:1 соответственно). Разделение на SARA-компоненты фиксируется по показателю преломления на рефрактометре [71,181].

2.1.7 Элементный анализ асфальтенов

Количественное содержание углерода, водорода и азота в асфальтенах определяли в соответствии с ISO 29541-2010 «Топливо твердое минеральное. Инструментальный метод определения углерода, водорода и азота». СНN-состав определен на элементном анализаторе LECO CHN628 (Leco Corporation, USA) [182].

Метод заключается в сжигании навески асфальтенов массой 200 мг и размером частиц не более 75 мкм в среде кислорода при температуре 1050 °C. В результате сжигания образуются оксиды углерода (IV), воды и азота. Оксиды азота до поступления в детектор восстанавливают до N_2 , CO_2 и H_2O определяют с помощью детектора ИК-излучения, а N_2 с помощью детектора по теплопроводности. Продолжительность анализа: углерод – 200 с, водород – 200 с, азот – 240 с. Пределы определения С, Н и N - от 0 до 100 %.

Определение содержания серы производилось на волновом спектрометре рентгеновской флуоресценции XRF-1800 Shimadzu без предварительного озоления образцов с применением классического метода добавок (*Ca* в форме *CaCl*₂) [183]. Ток катода – 90 мА, напряжение на трубке – 40 кВ. Расчеты производились по методу фундаментальных параметров с применением стандартного алгоритма учета влияния углеродной матрицы образца на поглощение рентгеновского излучения. Масса навески составляла около 0.1 г.

2.1.8 Определение молекулярной массы укрупненных фракций

Среднюю молекулярную массу SARA-компонентов (насыщенных, ароматических, смол и асфальтенов) остаточных компонентов определялась криоскопическим методом. В качестве растворителя был использован бензол. Величину изменения температур кристаллизации растворителя и раствора асфальтенов определялась экспериментально с помощью дифференциального термометра Бекмана.

Относительную молекулярную массу рассчитывали по следующему уравнению:

$$M = \frac{1000 \cdot K \cdot m}{B \cdot \Delta t} \tag{52}$$

где К – криоскопическая постоянная растворителя (для бензола 5.12);

m – масса исследуемого асфальтена, г;

В – масса растворителя, г;

 Δt – разность между температурами замерзания чистого растворителя и раствора асфальтена, град.

Среднюю молекулярную массу насыщенных и ароматических компонентов дистиллятных нефтепродуктов определялась по результатам GCMS анализа [184]. Расчет производился по следующей формуле:

$$M = \sum w_i M_i \tag{53}$$

где *w_i* – массовая доля *i*-го компонента;

 M_i – молекулярная масса *i*-го компонента, г/моль.

Идентификация компонентов происходила по масс-спектру и индексу удерживания.

2.1.9 ¹*H-ЯМР и* ¹³*C-ЯМР анализ асфальтенов*

ЯМР 1Н проводили на спектрометре Bruker 400 MHz Avance с рабочей частотой на ¹Н 400.13 МГц. Асфальтены растворяли в четыреххлористом углероде (CCl₄) и дейтерированном хлороформе (CDCl₃), который использовали в качестве внутреннего стандарта. Концентрация образца составляла 10 мас.% в CCl₄. Регистрация осуществлялась одноимпульсной последовательностью с 30-градусным возбуждающим импульсом, задержка между импульсами 4 с.

ЯМР 13С проводили на спектрометре Bruker 500 MHz Avance III с рабочей частотой на ¹Н 499.91 МГц, резонансная частота на ¹³С – 125.7 МГц. Асфальтены растворяли в четыреххлористом углероде (CCl₄) и дейтерированном хлороформе (CDCl₃), который использовали в качестве внутреннего стандарта. Концентрация образца составляла 10 мас.% в CCl₄. Регистрация осуществлялась одноимпульсной последовательностью с 30-градусным возбуждающим импульсом, развязка от протонов «inverse gated», задержка между импульсами 5 с.

Разметка ЯМР-спектра происходила в соответствии с диапазонами химических сдвигов для каждого типа атома водорода и углерода [185].

2.2 Расчетные методы

2.2.1 Используемое программного обеспечение

Расчет коэффициентов активности и фазовых равновесий (LLE и SLE) происходил с использованием разработанной расчетной библиотеки с открытым исходных кодом Pytherm [186]. Построение графиков и диаграмм происходило в Origin 2023, а также на

языке Python с использованием библиотеки Matplotlib [187]. Численное решение систем линейных уравнений реализовывалось на языке программирования Python в библиотеке SciPy [188]. Для решения некоторых задач оптимизации использовалась библиотека NLOPT [189].

2.2.2 Оптимизация методом бисекции

В данной работе для решения задачи однопараметрической оптимизации использовался метод бисекции. Псевдокод используемого алгоритма выглядит следующим образом:

1.
$$x = (a + b) / 2$$

- 2. Если $f(a) \cdot f(x) < 0$, то b = x, иначе если $f(x) \cdot f(b) < 0$, то a = x.
- 3. Если error(x) > ε, то идти к 1.
- 4. x = (a + b) / 2.

В данном случае а и b – границы области поиска нуля функции f(x), ε – требуемая точность вычислений, error(x) – функция ошибки для данной задачи оптимизации.

В случае если требовалось решить задачу многопараметрической оптимизации функции вида:

$$\sum f_i(x) = 0 \tag{54}$$

использовался "жадный" алгоритм поиска. Для этого из множества f_i выбиралась функция с наибольшим отклонением от 0. Затем происходила однопараметрическая минимизация функции $f_i(x)$. Минимизация суммы функций $f_i(x)$ происходила до достижения необходимой точности вычислений.

2.2.3 Расчет коэффициентов активности по модели UNIFAC

В данной работе для расчета коэффициентов активности используется модель UNIFAC. Логарифм коэффициента активности для *i*-го компонента раствора рассчитывается по следующему уравнению:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_{i \ comb} + \ln \gamma_{i \ res} \tag{55}$$

где ln $\gamma_{i \ comb}$ – комбинаторная часть коэффициента активности;

ln $\gamma_{i res}$ – остаточная часть коэффициента активности.

В случае классической модели UNIFAC комбинаторную часть $\ln \gamma_{i \ comb}$ можно рассчитать с помощью следующего уравнения, идентичного комбинаторному вкладу модели UNIQUAC:

$$\ln \gamma_{i \ comb} = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right)$$
(56)

 V_i и F_i рассчитываются с использованием относительных Ван-дер-Ваальсовых объемов (r_i) и Ван-дер-Ваальсовых площадей поверхности молекул (q_i):

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \tag{57}$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \tag{58}$$

Ван-дер-Ваальсовы параметры молекул r_i и q_i определяются с использованием относительных объемов группы R_k и относительных площадей поверхности группы Q_k . Табличные значения R_k и Q_k являются базовыми параметрами используемого набора параметров модели UNIFAC.

$$r_i = \sum_k \nu_k^{(i)} R_k \tag{59}$$

$$q_i = \sum_k \nu_k^{(i)} Q_k \tag{60}$$

где $v_k^{(i)}$ – количество функциональных групп типа k в соединении i.

Остаточная часть коэффициента активности $\ln \gamma_{i\,res}$ с использованием коэффициентов активности групп Γ_k и $\Gamma_k^{(i)}$:

$$\ln \gamma_{i\,res} = \sum_{k} \nu_{k}^{(i)} \left(\ln \Gamma_{k} - \ln \Gamma_{k}^{(i)} \right)$$
(61)

где Г_к – коэффициент активности для группы k в смеси;

 $\Gamma_{k}^{(i)}$ – коэффициент активности для группы k в чистом соединения i.

Для описания концентрационной зависимости коэффициентов активности групп используется уравнение UNIQUAC для остаточной части:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \Psi_{nm}} \right]$$
(62)

Доли площади поверхности Θ_m и мольные доли X_m группы т можно рассчитать, используя следующие соотношения:

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \tag{63}$$

$$X_m = \frac{\sum_j \nu_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n \nu_n^{(j)} x_j} \tag{64}$$

Параметр Ψ_{nm} рассчитывается через параметр взаимодействия групп a_{nm} между функциональными группами n и m:

$$\Psi_{nm} = exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \tag{65}$$

Где Т – температура, К

Параметр *a_{nm}* также является табличным значением для используемого набора параметров модели.

При использовании модифицированной модели комбинаторная часть коэффициента активности рассчитывается с использованием следующего модифицированного эмпирического уравнения:

$$\ln \gamma_{i \ comb} = 1 - V_i' + \ln V_i' - 5q_i \left(1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \frac{V_i}{F_i} \right)$$
(66)

для которого, помимо V_i, используется следующее выражение:

$$V_i' = \frac{r_i^{3/4}}{\sum_j r_j^{3/4} x_j}$$
(67)

Для описания температурной зависимости в формулу были введены линейные и квадратичные параметры, зависящие от температуры:

$$\Psi_{nm} = exp\left(-\frac{a_{nm} + b_{nm}T + c_{nm}T^2}{T}\right)$$
(68)

Параметры a_{nm} , b_{nm} и c_{nm} также являются табличными значениями для используемого набора параметров модели.

Используемое название для набора параметров	Источник
UNIFAC-VLE, классическая модель UNIFAC	[169]
UNIFAC-LLE, классическая модель UNIFAC	[171]
UNIFAC-INF, классическая модель UNIFAC	[170]
UNIFAC-DOR, модифицированная модель UNIFAC	[173]
UNIFAC-NIST2015, модифицированная модель UNIFAC	[190]

Таблица 4 – Используемые параметры модели UNIFAC

В данной работе использовалось 5 наборов параметров, которые представлены в таблице 4.

2.2.4 Расчет равновесного состава жидких фаз по модели UNIFAC

Расчет равновесного состава двух фаз происходил из условия равенства активностей компонента в двух фазах. Для этого за счет варьирования количества вещества (ξ_i), которое перешло из фазы α в фазу β :

$$n_{i}^{\alpha} = n_{0,i}^{\alpha} - \xi_{i} n_{i}^{\beta} = n_{0,i}^{\beta} + \xi_{i}$$
(69)

где n_i^{α} и n_i^{β} – количество і-го вещества в фазах α и β ;

 $n_{0,i}^{\alpha}$ и $n_{0,i}^{\beta}$ – начальное количество i-го вещества в фазах α и β . происходила минимизация следующей функции:

$$error = \sum_{i=1}^{m} \left| ln \frac{a_i^{\beta}}{a_i^{\alpha}} \right| = \sum_{i=1}^{m} \left| ln \frac{x_i^{\beta} \cdot \gamma_i^{\beta}}{x_i^{\alpha} \cdot \gamma_i^{\alpha}} \right|$$
(70)

2.2.5 Расчет К_р по модели UNIFAC

Расчет коэффициентов распределения по модели UNIFAC происходил в приближении предельно разбавленного раствора:

$$K_{p,i}^{calc} = \frac{\gamma_{i,\infty}^{\beta}}{\gamma_{i,\infty}^{\alpha}} \cdot \frac{v^{\beta}}{v^{\alpha}}$$
(71)

где $\gamma_{i,\infty}^{\alpha}$ и $\gamma_{i,\infty}^{\beta}$ – предельные коэффициенты активности *i*-го компонента в фазах α и β ;

 $K_{p,i}^{calc}$ – константа распределения;

 v^{α} и v^{β} – молярные объемы сосуществующих фаз α и β .

Расчет предельных коэффициентов распределения происходил за счет экстраполяции коэффициентов активности на нулевую концентрацию.

2.2.6 Расчет К_р по модели LSER

Для расчетов по модели LSER использовалась ее групповая модификация [68]. В данной модификации дескрипторы для каждого компонента рассчитывались по аддитивной схеме при помощи разбиения молекулы на отдельные группы.

Дескрипторы E, S, A, B для каждого соединения рассчитывались по аддитивной схеме по следующему уравнению:

$$X = \sum n_i \cdot x_i \tag{72}$$

где n_i – количество групп типа *i* в молекуле;

x_i – значение дескриптора Х для группы *i*.

Дескриптор V рассчитывался по следующему уравнению [191]:

$$V = \sum n_i \cdot v_i - 6.56B \tag{73}$$

где n_i – количество атомов *i* в молекуле;

 v_i – характеристический объем атома, ${^{CM}}^3/_{MOЛЬ}$;

В – количество химических связей в молекуле.

При этом количество связей не зависит от их типа. В случае молекул большого размера расчет количества связей может быть трудоемким. Автором модели было установлено, что можно производить расчеты с высокой точностью используя следующее соотношение для В [67]:

$$B = N - 1 + R \tag{74}$$

где *N* – количество атомов в молекуле;

R – количество колец в молекуле.

Коэффициент распределения рассчитывался по следующему уравнению:

$$lg K = c + eE + sS + aA + bB + vV$$
(75)

где К-коэффициент распределения компонента;

с, е, s, a, b, v – дескрипторы, описывающие используемую пару растворителей;

Е, S, A, B, V – дескрипторы, описывающие распределяемый компонент.

Для системы гексан-ацетонитрил использовались следующие параметры: c = 0.178, e = 0.406, s = -1.516, a = -1.647, b = -0.832, v = 0.657 [66].

2.2.7 Оптимизация параметров взаимодействия модели UNIFAC

Оптимизация параметров взаимодействия для групп THIOPHEN – CCN происходила по полученным экспериментальным значением коэффициентов распределения производных дибензотиофена в системе гексан-ацетонитрил. Для этого за счет варьирования параметров взаимодействия UNIFAC *a*_{*ij*} и *a*_{*ji*} выполнялась минимизация следующей функции:

$$error = \sum_{i=1}^{\infty} \left(K_{p,i}^{exp} - K_{p,i}^{calc} \right)^2$$
(76)

где $K_{p,i}^{exp}$ – экспериментальное значение коэффициента распределения *i*-го соединения; $K_{p,i}^{calc}$ – расчетное значение коэффициента *i*-го соединения при заданном значении параметров a_{ij} и a_{ji} .

Поиск оптимальных значений a_{ij} и a_{ji} происходил в диапазоне от -1100 до 1100. Выбор границ оптимизации обусловлен диапазонами значений уже существующих в модели параметров. Для оптимизации использовался алгоритм глобальной оптимизации DIRECT-L [192] из библиотеки NLOPT.

2.2.8 Расчет растворимости

Расчет растворимости происходил с использованием уравнения Шредера — Ле Шателье для описания равновесия «твердый компонент - раствор». Согласно ему в условиях равновесия для твердого компонента *i* выполняется следующее соотношение:

$$ln(\gamma_i \cdot x_i) = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$
(77)

где ΔH_f – теплота плавления вещества, Дж/моль;

T – температура системы, К;

 T_f – температура плавления вещества, К;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

*x*_{*i*} – мольная доля компонента в растворе;

 γ_i – коэффициент активности компонента в растворе.

Для поиска растворимости *x_i* происходила минимизация следующей функции:

$$error = \left(ln(\gamma_a \cdot x_a) + \frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \right)^2$$
(78)

Расчет растворимости вещества в одном растворителе происходил методом делением отрезка пополам. В каждой расчетной точке вычислялся коэффициент активности вещества по модели UNIFAC, после чего происходил расчет ошибки. Расчет продолжался до тех пора пока ошибка не становилась меньше 10⁻²⁰.

2.2.9 Построение тройных диаграмм стабильности

Построение линии метастабильности в тройных системах происходило в два этапа. На первом этапе выбиралась пара нефтепродуктов, один из которых содержит асфальтены. Затем для него оптимизационным методом (аналогично разделу 2.2.7) происходил поиск растворимости асфальтен-содержащей фракции.

б)



Рисунок 4 – Иллюстрация алгоритма построения диаграммы растворимости в тройных системах (а) и типичное распределение функции ошибки на тройной диаграмме (б). a0 – растворимость асфальтен-содержащего компонента в бинарной системе, a1, a2 – равновесные точки в тройной системе

Полученное значение для бинарной системы использовалось в качестве начального для расчета растворимости в тройной системе. Для этого в радиусе г от начальной точки определялись значения функции ошибки (уравнение 78). Значение с наименьшей ошибкой считалось за равновесное. Таким образом происходило движение вдоль линии растворимости на всей области треугольника. Стабильная область определялась из условия: $x_a <$ растворимость. Где x_a – мольная доля асфальтенов в системе расвторителей. На

рисунке 4 представлена иллюстрация работы алгоритма. В данной работе все используемые нефтепродукты представлялись в виде суммы псевдокомпонентов с усредненным групповым составом. Подробнее вопрос использования псевдокомпонентов рассмотрен в разделе 4.2.3.

2.3 Выводы к главе 2

В качестве основных объектов в данной работе использовались многокомпонентные системы углеводород: прямогонная дизельная фракция, прямогонная гидроочищенная дизельная фракция, дизельная фракция установки гидрокрекинга, широкая дистиллятная фракция процесса замедленного коксования, вакуумный остаток, остаток висбрекинга, легкий газойль каталитического, тяжелая смола пиролиза. Все объекты, за исключением широкой дистиллятной фракции процесса замедленного коксования, являются продуктами действующих нефтеперерабатывающих заводов Российской Федерации. Для физико-химического анализа данных продуктов использовались стандартные методы анализа: GC-MS, ЯМР, SARA и элементный анализ.

Для расчета коэффициентов активности была разработана библиотека с открытым исходных кодом Pythrem, которая реализована на языке программирования Python [186]. Данная библиотека использована с использованием объекта-ориентированного подхода, за счет чего для физико-химических расчетов можно использовать различные теории растворов, которые легко встраиваются в уже реализованные алгоритмы. На базе данной библиотеки были реализованы все используемые в данной работе расчеты: расчет коэффициентов распределения, расчет растворимости асфальтенов, расчет равновесного состава двух несмешивающихся жидких фаз, оптимизация параметров взаимодействия модели UNIFAC.

Глава 3 Использование модели UNIFAC для расчета коэффициентов распределения в системе гексан-ацетонитрил

3.1 Экспериментальное определение коэффициентов распределения

Как было показано в главе 1, для использования хромато-распределительного метода в анализе нефтепродуктов необходимо иметь точную и удобную модель для расчета коэффициентов распределения в используемой системе растворителей. Единственным путем проверки расчетных моделей является сравнение расчетных значений с экспериментальными. По этой причине выбор наиболее точного метода расчета начинается с набора минимально необходимой базы данных коэффициентов распределения.

3.1.1 Использование метода множественного внутреннего стандарта

Прямое экспериментальное определение значений коэффициентов распределения осложнено необходимостью ввода двух одинаковых объемов исследуемых фаз, что может быть сложно даже с использованием автосемплеров. Для устранения влияния разного объема проб в практике газовой хроматографии используется метод внутреннего стандарта. Наиболее часто в качестве внутреннего стандарта в системе гексан-ацетонитрил используется толуол. Это обусловлено его доступностью, а также коэффициентом распределения близким к 1 (1.13 единиц) [193]. Такое значение значительно упрощает его использование в качестве стандарта так как это обеспечивает определимые концентрации в обеих фазах. Но как показала практика, одного внутреннего стандарта может быть недостаточно при работе с многокомпонентными углеводородными смесями. Поскольку компонентов в системе может быть очень много, необходима дополнительная гарантия надежности полученных хроматограмм. В случае нефтепродуктов в составе смеси всегда присутствует несколько компонентов, которые возможно использовать в качестве внутреннего стандарта. В качестве таких соединений возможно взять простейших представителей полициклических ароматических соединений, например, нафталин, антрацен, фенантрен, пирен, флуорен, бифенил. Они также имеют коэффициенты распределения близкие к 1, помимо этого их возможно использовать без ввода постороннего стандарта.

Таблица 5 – Коэффициенты распределения соединений используемых в качестве

Вещество	<i>К</i> _p , ионизационно пламенный детектор	<i>К</i> _{<i>p</i>} , литературные данные
Нафталин	0.77 ± 0.03	0.66 [66]
Антрацен	0.64 ± 0.02	0.56 [66]
Пирен	0.63 ± 0.02	-

стандартов, Т = 298 К

Для этой цели были экспериментально определены коэффициенты распределения в системе гексан-ацетонитрил для нафталина, антрацена и пирена. С целью проверки фактического значения коэффициентов для этих трех веществ была приготовлена стандартная система гексан-ацетонитрил, состоящая из 2 мл гексана, 2 мл ацетонитрила, 10 мкл толуола, а также 2-4 мг нафталина, антрацена и пирена. Измерения коэффициентов проводились на пламенно-ионизационном детекторе на хроматографе Agilent GC 6890N. Для увеличения точности расчета применялась методика с использованием толуола в качестве внутреннего стандарта по формуле 51, результаты определения коэффициентов представлены в таблице 5. Однако полученное значения для нафталина и антрацена незначительно отличаются от значений из литературных источников. Подобная ситуация периодически встречается при определении коэффициентов распределения. Например, для о-ксилола значения составляют 1,49, 1,13 или 1,3 единицы в зависимости от источника [46,194,195], для бензола 0.856 и 0.74 [194,195]. Таким образом, значения для одних и тех же веществ могут отклоняться на ~10%, что может быть связано с работой в разных концентрационных диапазонах.

Таблица 6 – Значение поправочного коэффициента α для нескольких образцов

Вещество	Проба 1	Проба 2	Проба 3	
Нафталин	0.936	<u>0.861</u>	1.032	
Антрацен	<u>1.075</u>	0.922	1.035	
Пирен	0.946	0.921	1.038	

нефтепродуктов

Полученные значения коэффициентов распределения можно использовать в качестве эталонных при использовании метода множественного внутреннего стандарта. Результаты применения данного метода для определения коэффициентов распределения для трех различных проб нефтепродуктов продемонстрированы в таблице 6 на примере расчета нормировочного коэффициента по формуле 51. Если рассматривать данный коэффициент как поправку на различные введенные объемы двух фаз, то для всех компонентов в рамках одной пробы данный коэффициент должен быть одинаковым. В случае различия значений их можно трактовать как некорректное интегрирование в результате перекрывания пиков. Так для пробы 3 все значения близки, среднее значение можно использовать для коррекции коэффициентов распределения. В случае пробы 1 и 2 имеется по одному сильно отклоняющемуся значению. Подобные отклонения можно исправить в ручном режиме (изменить вручную границы пика и пересчитать его площадь),

или в случае достаточного количества стандартов, просто не использовать выпадающее значение в расчете нормировочного коэффициента. Данный подход к определению коэффициентов распределения в нефтепродуктах далее будет использоваться при анализе всех исследуемых образцов.

3.1.2 Экспериментальное определение значений коэффициентов распределения

В рамках данной работы экспериментально определенные коэффициенты распределения будут разделены на две отдельные группы. К первой группе относятся достоверно идентифицированные индивидуальные вещества, чаще всего простейшие представители гомологических рядов и их монометил производные. Ко второй группе относятся различные метилпроизводные полициклических и гетероатомных соединений, которые входят в состав нефтепродуктов. Во второй группе достаточно трудно проводить индивидуальную идентификацию, поэтому их чаще всего относятся к укрупненной группе, например, диметилнафталины, триметилнафталины и т.д.

Таблица 7 – Значение коэффициентов распределения индивидуальных соединений в

Вещество	Базовая масса, m/z	K_p
Нафталин	128	0.77 ± 0.05
2-метилнафталин	142	0.92 ± 0.05
1-метилнафталин	142	0.94 ± 0.08
2-этилнафталин	141	1.31 ± 0.13
1-этилнафталин	141	1.28 ± 0.13
Бифенил	154	0.91 ± 0.09
Флуорен	166	0.76 ± 0.07
9-этилфлуорен	165	1.21 ± 0.08
Фенантрен	178	0.65 ± 0.05
Антрацен	178	0.64 ± 0.06
Пирен	202	0.63 ± 0.06
Дифенилметан	167	1.09 ±0.10
Дибензофуран	168	0.78 ± 0.06
Дибензотиофен	184	0.75 ± 0.05
4-метилдибензотиофен	198	0.94 ± 0.06
1-метилдибензотиофен	198	0.83 ± 0.08
4-этилдибензотиофен	197	1.17 ± 0.06
2-этилдибензотиофен	197	1.06 ± 0.09
3-этилдибензотиофен	197	1.04 ± 0.07
1,2,3,4-тетрагидронафталин	104	2.69 ± 0.17
Карбазол	167	0.03 ± 0.01

системе гексан-ацетонитрил, Т = 298 К

В таблице 7 представлены коэффициенты распределения индивидуальных веществ, которые были идентифицированы при помощи масс-спектра и индекса удерживания. Для полициклических ароматических соединений коэффициенты распределения начинаются с 0.77 для нафталина, и с увеличением количества циклов значение постепенно падает. В случае антрацена\фенантрена значение коэффициента распределения (0.64 и 0.63 соответственно) слабо зависит от строения углеродного скелета. Коэффициент распределения флуорена (0.76) также близок к значению ближайшего представителя ряда – нафталину. Значения для кислород- и серосодержащих гетероциклических соединений также лежат в диапазоне значений для полициклической ароматики. Для дибензофурана и дибензотиофена значения (0.78 и 0.75 соответственно) близких к значению ближайшего представителя ПЦА – флуорена. Для азотсодержащего гетероциклического соединения, карбазола, коэффициент распределения близок к 0, что говорит о том, что он хорошо экстрагируется ацетонитрилом. При увеличении количества метильных заместителей, коэффициент распределения увеличивается примерно на одно и тоже число, например, на 0.4 в ряду нафталин – метилнафталин – этилнафталин. Аналогичная зависимость наблюдается и в ряду дибензотиофен – метилдибензотиофен – диметилдибензотиофен. Частичное гидрирование цикла также увеличивает коэффициент распределения, причем чем меньше цикл, тем сильнее влияние. Присоединение двух водородов к молекуле антрацена увеличивает его коэффициент распределения на 0.16 единиц (0.08 на один водород), в то время как для нафталина присоединение 4 водородов увеличивает коэффициент на 1.92 единиц (0.48 на один водород).

Таблица 8 – Усредненные значения коэффициентов распределения для различных

Вещество*	Формула	Базовая масса, m/z	Диапазон значений <i>К</i> _р	Среднее значение <i>К</i> _р	Диапазон значений RI
1с-нафталин	C ₁₁ H ₁₀	142	0.90 - 0.98	0.92	1306-1324
2с-нафталин	C ₁₂ H ₁₂	141, 146	1.09 - 1.17	1.12	1407-1474
3с-нафталин	C13H14	155, 170	1.29 - 1.43	1.35	1513-1604
4с-нафталин	C14H16	141, 169, 184	1.49 - 1.64	1.56	1650-1673
1с-антрацен	C15H12	192	0.71 - 0.80	0.74	1943-1950
2с-антрацен	C16H14	191, 206	0.84 - 0.92	0.89	2044-2117
3с-антрацен	C17H16	205, 220	1.08 - 1.17	1.14	2156-2248
1с-пирен	C17H12	216	0.79 - 0.81	0.79	2323-2355
2с-пирен	C18H14	230	0.98 - 1.04	1.01	2477-2490
1с-бифенил	C13H12	168	1.51 - 1.59	1.54	1622-1627
2с-бифенил	C14H14	167, 182	1.89 - 2.01	1.96	1746-1778
3с-бифенил	C15H16	181	2.26 - 2.45	2.33	1882-1943
1с-флуорен	C ₁₄ H ₁₂	165	0.92 - 1.08	0.95	1728-1739

представителей гомологических рядов, Т = 298 К

Вещество*	Формула	Базовая масса, m/z	Диапазон значений <i>К</i> _р	Среднее значение <i>К</i> _p	Диапазон значений RI
2с-флуорен	C15H14	179	1.12 - 1.31	1.21	1854-1870
1с-тетрагидронафталин	C ₁₁ H ₁₄	131	2.92 - 3.17	3.10	1207-1287
2с-тетрагидронафталин	C12H16	118	3.43 - 3.55	3.51	1316-1389
3с-тетрагидронафталин	C13H18	159	4.10 - 4.28	4.18	1445-1494
1с-дибензотиофен	$C_{13}H_{10}S$	198	0.83 - 0.93	0.88	1871-1912
2с-дибензотиофен	$C_{14}H_{12}S$	197, 212	0.96 - 1.16	1.11	1966-2023
1с-дибензофуран	C ₁₃ H ₁₀ O	182	1.18 - 1.22	1.21	1630-1646
1с-карбазол	$C_{13}H_{11}N$	181	0.04 - 0.06	0.05	2000-2008
2с-карбазол	$C_{14}H_{13}N$	180, 195	0.06 - 0.11	0.09	2070-2087
3с-карбазол	C ₁₅ H ₁₅ N	209	0.09 - 0.14	0.11	2130-2163

*с – количество атомов углерода в углеводородном радикале

В таблице 8 приведены результаты измерения коэффициентов распределения для различных групп соединений, входящих в состав различных нефтепродуктов. Идентификация соединений в рамках укрупнённых групп уже успешно применялась для идентификации компонентов эфирных масел [62]. Диапазоны значений получены путем обработки результатов анализа 4 исследуемых образцов, которые представляют собой различные нефтепродукты с температурой начала кипения больше 180°С. Данные нефтепродукты представляют собой разные по своей природе объекты. Продукты крекинга содержат большое количество ароматических соединений, а прямогонная дизельная фракция богата н-алканами. На основании этого можно предположить, что данные диапазоны значений должны быть верны для широкого круга анализируемых смесей. Это подтверждает и то, что значения коэффициентов распределения для индивидуальных веществ из таблицы 7 для разных образцов колеблются в рамках погрешности, и соответствуют значениям, которые были получены на модельной смеси. Средние значения коэффициентов распределения также получены путем усреднения всех полученных значений для разных исследуемых объектов.

Анализируя результаты из таблицы 8, можно подтвердить раннее сделанные выводы. С ростом количества метильных заместителей коэффициент распределения постепенно увеличивается. Число, на которое увеличивается коэффициент В гомологическом ряду является характерной величиной для каждого ряда, с увеличением количества заместителей эффект ослабевает. В ряду гомологов нафталина и флуорена также наблюдается соответствие коэффициентов распределения для соединений с равным числом заместителей. Бифенильные производные несмотря на большее число ароматических атомов углерода имеют больше коэффициентов значение чем

67

нафталиновые. Влияние количества заместителей в ряду тетригидронафталина значительно сильнее чем в ряду нафталина.

3.2 Проверка правильности расчета коэффициентов активности по модели

UNIFAC

Так как модель UNIFAC является комплексной моделью с большим количеством параметров и уравнений, можно легко допустить ошибку при переносе параметров или программировании всех используемых в расчете уравнений. С целью проверки правильности расчетов было решено сравнить коэффициенты активности, полученные с помощью пакета Pytherm, со значениями Консорциума UNIFAC². В качестве проверочных было решено использовать 3 системы: вода-бензол, вода-этанол и вода-ацетон.

Таблица 9 – Результаты расчета коэффициентов активности в системе вода-бензол при

х _{бензол}	х _{вода}	$\gamma_{\text{бензол}},$ UNIFAC Consortium	$\gamma_{вода},$ UNIFAC Consortium	γ _{бензол} , Pytherm	$\gamma_{вода},$ Pytherm
0.05	0.95	467.76	1.04	467.76	1.04
0.1	0.9	141.83	1.15	141.83	1.15
0.15	0.85	57.46	1.30	57.46	1.30
0.2	0.8	28.39	1.51	28.39	1.51
0.25	0.75	16.16	1.78	16.16	1.78
0.3	0.7	10.22	2.11	10.22	2.11
0.35	0.65	6.99	2.54	6.99	2.54
0.4	0.6	5.09	3.07	5.09	3.07
0.45	0.55	3.89	3.74	3.89	3.74
0.5	0.5	3.09	4.61	3.09	4.61
0.55	0.45	2.53	5.74	2.53	5.74
0.6	0.4	2.13	7.26	2.13	7.26
0.65	0.35	1.83	9.33	1.83	9.33
0.7	0.3	1.60	12.30	1.60	12.30
0.75	0.25	1.43	16.74	1.43	16.74
0.8	0.2	1.29	23.86	1.29	23.86
0.85	0.15	1.18	36.45	1.18	36.45
0.9	0.1	1.09	62.24	1.09	62.24
0.95	0.05	1.03	130.60	1.03	130.60

температуре 298К

В таблице 9 представлены результаты расчета коэффициентов активности в системе вода-бензол. В данном случае проверяются правильность расчетов при использовании групп H2O и ACH. Как можно заметить во всех случаях расчетные значения совпадают.

Таблица 10 – Результаты расчета коэффициентов активности в системе вода-этанол при

$x_{ m этанол}$	х _{вода}	γ _{этанол} , UNIFAC Consortium	$\gamma_{вода},$ UNIFAC Consortium	$\gamma_{ m этанол},$ Pytherm	$\gamma_{вода},$ Pytherm
0.05	0.95	4.83	1.01	4.83	1.01
0.1	0.9	3.43	1.04	3.43	1.04
0.15	0.85	2.64	1.08	2.64	1.08

температуре 298К

² Официальный сайт консорциума UNIFAC http://www.ddbst.com/prp-estimate.html

		$\gamma_{\text{этанол}},$	$\gamma_{вода},$	$\gamma_{\text{этанол}},$	$\gamma_{вода},$
$x_{ m этанол}$	х _{вода}	UNIFAC Consortium	UNIFAC Consortium	Pytherm	Pytherm
0.2	0.8	2.16	1.13	2.16	1.13
0.25	0.75	1.84	1.18	1.84	1.18
0.3	0.7	1.62	1.24	1.62	1.24
0.35	0.65	1.47	1.30	1.47	1.30
0.4	0.6	1.35	1.36	1.35	1.36
0.45	0.55	1.27	1.43	1.27	1.43
0.5	0.5	1.20	1.50	1.20	1.50
0.55	0.45	1.15	1.57	1.15	1.57
0.6	0.4	1.12	1.64	1.12	1.64
0.65	0.35	1.09	1.72	1.09	1.72
0.7	0.3	1.06	1.80	1.06	1.80
0.75	0.25	1.04	1.88	1.04	1.88
0.8	0.2	1.03	1.98	1.03	1.98
0.85	0.15	1.02	2.09	1.02	2.09
0.9	0.1	1.01	2.22	1.01	2.22
0.95	0.05	1.00	2.40	1.00	2.40

В таблице 10 представлены результаты расчета коэффициентов активности в системе вода-этанол. В данном случае проверяются правильность расчетов при использовании групп H2O, CH3, CH2 и OH. Как можно заметить во всех случаях расчетные значения совпадают. Сравнение всех расчетных значений доказывает корректность соответствующего модуля пакета Pytherm.

3.3 Расчет равновесных составов в системе гексан-ацетонитрил по модели

UNIFAC, влияние состава на значения К_р

В виду наличия большого количества наборов параметров для модели UNIFAC, появляется необходимость выбора наиболее приемлемого набора для решение конкретной физико-химической задачи. В случае расчетов коэффициентов распределения необходимо не только учитывать групповой состав отдельных молекул, но и правильно рассчитывать равновесный состав двух несмешивающихся фаз в системе гексан-ацетонитрил.

Таблица 11 – Расчетный и экспериментальный равновесный составы фаз в системе гексанацетонитрил при 293К (Х – мольная доля компонента)

Источник	X _{acetonitrile} в фазе богатой гексаном	X _{acetonitrile} в фазе богатой ацетонитрилом	Абсолютная ошибка	
IUPAC-NIST Solubility Database [196]	0.050	0.945	-	
UNIFAC-VLE [169]	0.052	0.937	0.010	
UNIFAC-DOR [171]	0.042	0.945	0.008	
UNIFAC-NIST2015 [170]	0.057	0.938	0.014	
UNIFAC-LLE [173]	0.025	0.952	0.032	
UNIFAC-INF [190]	0.071	0.932	0.034	

Для проверки корректности выбранных параметров в данном расчете в таблице 11 представлены расчетные значения с использованием 5 различных наборов параметров модели UNIFAC, а также экспериментальные значения из базы данных Национального

института стандартов и технологий США. Как видно из расчетов все модели дают близкие значения концентраций компонентов для данной системы. В качестве наиболее точных можно выделить классическую модель UNIFAC с VLE параметрами, а также модифицированную с DOR и NIST2015 параметрами.

Таблица 12 – Влияние концентрации толуола на его коэффициент распределения в системе гексан-ацетонитрил, х – мольная доля, T = 298 К

<i>х</i> _{толуол} , начальная концентрация	$x^{lpha}_{ m reccah}$	$x^{lpha}_{ m auetohutpl}$	$x^{lpha}_{{}_{ m TOЛУОЛ}}$	$x^{eta}_{ m reccan}$	$x^{eta}_{ ext{auetohutp}}$	$x^{eta}_{{}_{ ext{толуол}}}$	K ^{calc} тоуол
10-4	0.94355	0.05631	0.00014	0.0649	0.93504	0.00007	0.959
10-3	0.94209	0.05652	0.00139	0.06501	0.93433	0.00066	0.960
10-2	0.92761	0.05867	0.01372	0.06617	0.92731	0.00651	0.963
10-1	0.79737	0.08188	0.12075	0.07815	0.86003	0.06182	0.989

В результате хромато-распределительного анализа реальной углеводородной смеси концентрация исследуемого компонента может варьироваться. Таким образом, необходимо установить степень влияния концентрации компонента на значение его коэффициента распределения. В таблице 12 представлены результаты расчета коэффициента распределения толуола в системе гексан-ацетонитрил при изменении исходной мольной доли толуола в диапазоне 0.0001-0.1. Как видно из результатов концентрация исследуемого соединения незначительно влияет на расчетные значения. В приведенном диапазоне концентраций К_р изменяется в диапазоне 0.96-0.99 единиц. В случае же хромато распределительного анализа мольная доля исследуемого компонента чаще всего меньше 0.001. Таким образом в дальнейших расчетах коэффициент распределения будет считаться при бесконечно малой концентрации, используя предельные коэффициенты активности.

Таблица 13 – Результаты расчета равновесного состава системы гексан-бензол-

N⁰	$x^{lpha}_{ m reccan}$	$x^{lpha}_{ m бензол}$	$x^{lpha}_{ m auetohutpun}$	$x^{m eta}_{{ m reccan}}$	$x^{eta}_{{ m бензол}}$	$x^{eta}_{ m auetohutpun}$	K ^{calc} тоуол
1	0.9360	0.0065	0.0576	0.0655	0.0036	0.9309	0.96
2	0.9048	0.0322	0.0629	0.0683	0.0182	0.9135	0.96
3	0.8654	0.0642	0.0703	0.0720	0.0371	0.8909	0.97
4	0.7847	0.1275	0.0879	0.0809	0.0772	0.8419	0.97
5	0.7005	0.1893	0.1102	0.0924	0.1211	0.7865	0.98
6	0.6114	0.2488	0.1398	0.1079	0.1699	0.7222	0.98

ацетонитрил, Т = 298 К

Для изучения влияния химического состава нефтепродукта (в первую очередь количества ароматических соединений) на коэффициент распределения отдельного компонента в процессе экстракции данная система была представлена в виде смеси гексана, бензола и ацетонитрила. Данный выбор веществ обусловлен тем, что гексан и ацетонитрил являются непосредственными участниками экстракционного равновесия, а бензол представляет собой компонент с ароматическими группами. В таблице 13 приведены результаты расчета равновесного состава двух фаз. В качестве первой фазы выступала смесь гексана с бензолом в различных пропорциях, которая представляла собой модель нефтепродукта (смесь групп CH₃ и ACH). В качестве второй фазы выступал чистый ацетонитрил. В качестве исследуемого вещества был выбран толуол. Как можно заметить содержание ароматический соединений в начальном образце незначительно влияет на коэффициент распределения толуола. С увеличением количества ароматических соединений в системе происходит увеличение растворимости ацетонитрила в гексане и гексана в ацетонитриле. Так как влияние матрицы на коэффициент распределения незначительно для дальнейших расчетов будут использоваться система гексан-ацетонитрил без добавления ароматических соединений.

3.4 Расчет К_р компонентов по модели UNIFAC

На данный момент существует большое количество наборов параметров для расчета коэффициентов активности компонентов по модели UNIFAC. При этом развивающимися (дополнение и ревизия параметров) является классическая модель UNIFAC, и модифицированные модели Дортмундского банка данных и Национальный институт стандартов и технологий США. Данные модели дополняются с использованием всех возможных данных о равновесии – равновесие жидкость-пар, жидкость-жидкость, предельный коэффициент активности, растворимость. Помимо этого, существуют специфические параметры, рассчитанные по одному типу данных – предельный коэффициент активности и равновесие жидкость-жидкость. Так как наиболее часто UNIFAC используют для предсказания равновесия жидкость – пар, даже расчет равновесного состава двух несмешивающихся жидкостей может значительные погрешности. Также существует два варианта расчета коэффициентов распределения с использованием модели UNIFAC – использовать расчетный равновесный состав системы гескан-ацетонитрил (c использованием соответствующих параметров) или экспериментальный. На основании вышесказанного определить какой набор параметров наиболее точно способен описать распределение полярных компонентов в системе гексан/ацетонитрил возможно только путем сравнения расчетных значений с экспериментальными.

Таблица 14 – Расчетные значения коэффициентов распределения по модели UNIFAC.

 K_{exp} – усредненные экспериментальные значения, K_{calc} - расчетные значения, calc – расчетный равновесный состав, exp – экспериментальный равновесный состав, T = 298 К

Вещество	Групповой	K _{exp}	K_{calc}^{VLE}	K_{calc}^{VLE}	K_{calc}^{DOR}	K_{calc}^{NIST}	K_{calc}^{LLE}	K_{calc}^{INF}
	состав		calc	exp	calc	calc	calc	calc
	молекулы							
1,2,3,4-тетрагидронафталин (1)	$2 \cdot AC 4 \cdot CH2$	2.69	2.51	2.68	0.83	0.88	2.79	1.67
	4·ACH							
1,2,3,4-тетрагидронафталин (2)	2·ACCH2	2.69	1.78	1.88	0.97	1.17	2.90	1.17
	2·CH2							
	3·ACH							
Метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	$2 \cdot AC 4 \cdot CH2$	3.1	2.94	3.16	1.06	1.19	4.60	1.98
	1·ACCH3							
Диметил-1,2,3,4-	$2 \cdot ACH$	2 5 1	2.14	274	1.26	1.62	7 56	2.25
тетрагидронафталин	2·AC 4 CH2 2·ACCH3	5.51	5.44	5.74	1.50	1.05	7.50	2.55
Триметил-1,2,3,4- тетрагидронафталин	1·ACH	4.18	4.04	4.42	1.74	2.23	12.45	2.79
	2·AC 4·CH2							
	3·ACCH3							
Нафталин	8·ACH	0.77	0.77	0 79	0.40	0.45	0.71	0.39
	2·AC	0.77	0.77	0.17	0.40	0.45	0.71	0.37
Метилнафталин	7·ACH	0.02	0.00	0.04	0.50	0.61	1.1.0	0.47
	$2 \cdot AC$	0.92	0.90	0.94	0.50	0.61	1.16	0.47
	7:ACH							
Этилнафталин	2.AC							
	1·ACCH2	1.31 1.31	1.39	0.84	0.99	1.63	0.69	
	1.CH3							
Диметилнафталин	6·ACH							
	2·AC	1.12	1.05	1.11	0.64	0.83	1.92	0.55
	2·ACCH3							
Триметилнафталин	5·ACH	1.25	1.02	1.21	0.92	1 1 2	2.15	0.00
	2·AC 3·ACCH3	1.55	1.23	1.51	0.82	1.15	3.15	0.00
	4·ACH							
Тетраметилнафталин	2·AC	1.56	1.45	1.55	1.05	1.54	5.19	0.78
	4·ACCH3							
Флуорен (1)	9·ACH	0.76	0.74	0.77	0.22	0.26	0.67	0.34
	4·AC	0.70	0.71	0.77	0.22	0.20	0.07	0.51
Флуорен (2)	8·ACH	0.76	1.30	1.38	0.33	0.38	1.29	0.62
	4'AC 2'CH2 8:ACH							
Метилфлуорен	4·AC	0.95	0.86	0.91	0.29	0.36	1.10	0.40
	1·ACCH3							
Диметилфлуорен	7·ACH							
	4·AC	1.21	1.01	1.07	0.37	0.49	1.82	0.47
	2·ACCH3							
Бифенил (1)	10·ACH	0.91	0.72	0.76	0.41	0.47	0.66	0.32
	2.AC							
Бифенил (2)	$2 \cdot AC 1 \cdot CH2$	0.91	0.95	1.00	0.50	0.57	0.90	0.41
Метилбифенил	9·ACH							
	2·AC 1·CH2	1.61	1.49	1.59	1.07	1.20	1.50	0.69
	1·CH3							
Дифенилметан (1)	10·ACH		_		_		_	
		1.09	0.80	0.84	0.54	0.66	0.91	0.35
	10 ACU							
Дифенилметан (2)	2·AC 1·CH2	1.09	0.95	1.00	0.50	0.57	0.90	0.41
	10·ACH							
Антрацен	4·AC	0.64	0.72	0.75	0.23	0.27	0.65	0.30
	Групповой		K_{calc}^{VLE}	K_{calc}^{VLE}	K_{calc}^{DOR}	K_{calc}^{NIST}	K_{calc}^{LLE}	K_{calc}^{INF}
---------------------------	---------------------------------	------------------	------------------	------------------	------------------	-------------------	------------------	------------------
Вещество	состав молекулы по UNIFAC	K _{exp}	calc	exp	calc	calc	calc	calc
Метилантрацен	9·ACH 4·AC 1·ACCH3	0.74	0.84	0.89	0.29	0.37	1.07	0.36
Диметилантрацен	8·ACH 4·AC 2·ACCH3	0.89	0.98	1.05	0.37	0.50	1.75	0.42
Триметилантрацен	7·ACH 4·AC 3·ACCH3	1.14	1.15	1.24	0.48	0.69	2.88	0.50
Пирен	10·ACH 6·AC	0.63	0.71	0.74	0.13	0.15	0.64	0.28
Метилпирен	9·ACH 6·AC 1·ACCH3	0.79	0.83	0.88	0.16	0.21	1.05	0.34
Диметилпирен	8·ACH 6·AC 2·ACCH3	1.01	0.97	1.04	0.21	0.29	1.72	0.40
Средняя абсолютная ошибка				0.08	0.82	0.67	1.12	0.66

В таблице 14 представлены результаты расчета коэффициентов распределения по модели UNIFAC с использованием различных наборов параметров при различных вариантах равновесного состава. Для некоторых веществ использовались различные варианты разложения на группы. Для параметров VLE представлены расчетные коэффициенты распределения и при расчетном и при литературном равновесном составе, для остальных параметров коэффициенты представлены только для расчетного состава. Полная версия таблицы находится в приложении А.

Несмотря на близкие расчетные составы равновесных фаз для всех наборов параметров наблюдается значительное различие в расчетных значениях коэффициентов распределения. Для модифицированных моделей (DOR и NIST) параметров наблюдается систематическое занижение в 2-3 раза по сравнению с VLE значениями. В случае использования VLE параметров удалось с достаточной высокой долей соответствия рассчитать коэффициенты распределения как индивидуальных соединений, так и их гомологических рядов. Для нафталина, антрацена, пирена и их гомологов соответствие высокое для всех метил производных. Важно отметить, что для некоторых соединений удалось повысить соответствие расчетного коэффициента распределения экспериментальному за счет изменения группового состава. Так расчетное значение для тетрагидронафталина удалось улучшить за счет разложения не на ароматические метильные заместители (ACCH_x), а на обычные углеводородные группы CH_x. Данное разложение также хорошо описывает и метил производные тетрагидронафталина. Расчетные значения для дифенила и также удалось улучшить более удачным разбиением на группы. Для гетероциклических соединений в случае модели UNIFAC отсутствуют общедоступные параметры либо для необходимых групп, либо параметры взаимодействия гетероциклическая группа – ацетонитрил, поэтому описать их в рамках используемых наборов нельзя. Большим преимуществом данной модели является то, что в рамках измеренных значений удается описать различие в коэффициентах распределения для диметил- и этилнафталина. В случае этильного заместителя расчетный коэффициент также больше, чем для двух метильных.

3.5 Определение параметров взаимодействия для групп THIOPHEN – CCN

На основании результатов предыдущего параграфа было установлено, что наибольшей точностью среди всех наборов параметров обладает набор VLE для классического варианта модели UNIFAC. При этом в составе данного набора имеется основная группа THIOPHEN, которая используется для построения молекул на основе тиофенового ядра. Для данной группы имеются параметры взаимодействия а_{ij} для основных групп THIOPHEN - CH2 и THIOPHEN - ACCH2, но отсутствуют параметры взаимодействия для групп THIOPHEN – CCN. Таким образом для расчета коэффициентов распределения серосодержажих гетероатомных полициклических соединений не хватает только двух констант: a_{19,50} и a_{50,19}. Их возможно рассчитать на основании экспериментально полученных коэффициентов распределения.

Основная группа	Подгруппа	R	Q
(50) THIOPHEN	C4HS	2.3586	1.3
(50) THIOPHEN	C4S	2.1925	1.02

Таблица 15 – Параметры R и Q для новых подгрупп ТНІОРНЕМ

В используемом наборе параметров для основной группы THIOPHEN имеются подгруппы C4H4S C4H3S C4H2S. Это достаточно для построения молекул производных тиофена и бензотиофена, но недостаточно для построения производных дибензотиофена. Для решения данной проблемы в таблице 15 представлены параметры R и Q для новых подгрупп группы THIOPHEN. Расчет производился стандартным путем с использованием таблиц Бонди [168]. Затем параметры площади поверхности и объема нормировались с использованием уравнений из оригинальной работы авторов модели:

$$R = \frac{V}{15.17}$$

$$Q = \frac{A}{2.5 \cdot 10^{9}}$$
(79)

где V – Ван-дер-Ваальсов объем фрагмента, $CM^{\circ}/_{MOЛЬ}$;

А – Ван-дер-Ваальсова площадь фрагмента, ^{СМ²}/_{МОЛЬ}.

Нормировочные коэффициенты 15.17 и 2.5 · 10⁹ использовались из модели UNIQUAC [197].

Вещество	Групповой состав	Экспериментальное значение Кр	Расчетное значение Кр
Дибензотиофен	1·C4S 8·ACH	0.75	0.69
Метилдибензотиофен	1·C4S 7·ACH 1·ACCH3	0.88	0.81
Этилдибензотиофен	1·C4S 7·ACH 1·ACCH2 1·CH3	1.11	1.19

Таблица 16 – Результаты расчета К_р для производных дибензотифоена, Т = 298 К

Оптимальные параметры взаимодействия для CCN – THIOPHEN равен -81.481, а для пары THIOPHEN – CCN равен 453.173. Подробности метода расчета параметров находятся в разделе 2.2.7. В таблице 16 представлены результаты расчета коэффициентов распределения производных дибензотиофена с использованием новых параметров взаимодействия CCN-THIOPHEN. Как видно из таблицы расчетные значения К_р с новыми параметрами взаимодействия хорошо согласуются с экспериментальными данными.

В случае кислород- и азотсодержащих соединений так просто определить параметры не получится, так как отсутствуют необходимые базовые группы для формирования соответствующих ядер полиароматических соединений.

3.6 Расчет К_р компонентов нефтепродуктов по модели LSER

Вещество	Групповой состав молекулы по LSER [68]	K _{exp}	K_{calc}^{LSER}
1,2,3,4-тетрагидронафталин	4 = CH - 2 = C < 4 > CH2	2.69	1.51
Метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3·=CH- 3·=C< 4·>CH2 1·-CH3	3.1	2.07
Диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	2·=CH- 4·=C< 4·>CH2 2·-CH3	3.51	2.82
Триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	1·=CH- 5·=C< 4·>CH2 3·-CH3	4.18	4.26
Нафталин	8·=CH-2·C	0.77	0.79
Метилнафталин	7·=CH-2·C1·=C<1·-CH3	0.92	1.08
Этилнафталин	7·=CH-2·C1·=C<1·>CH21·- CH3	1.31	1.34
Диметилнафталин	6-=CH-2·C2·=C<2·-CH3	1.12	1.48
Триметилнафталин	5-=CH-2·C 3-=C<3-CH3	1.35	2.02
Тетраметилнафталин	4·=CH- 2·C 4·=C< 4·−CH3	1.56	2.76
Флуорен	8-=CH-2-C2-=C<1->CH2	0.76	0.83
Метилфлуорен	7·=CH- 2·C 3·=C< 1·>CH2 1·- CH3	0.95	1.13
Диметилфлуорен	6·=CH-2·C 4·=C<1·>CH22·- CH3	1.21	1.54
Бифенил	10·=CH-2·=C<	0.91	0.86

Вещество	Групповой состав молекулы по LSER [68]	K _{exp}	K_{calc}^{LSER}
Метилбифенил	9·=CH- 3·=C< 1·-CH3	1.61	1.18
Дифенилметан	10·=CH-2·=C<1·>CH2	1.09	1.07
Антрацен	10·=CH- 4·C	0.64	0.74
Метилантрацен	9·=CH- 4·C 1·=C< 1·−CH3	0.74	1.02
Диметилантрацен	8·=CH- 4·C 2·=C< 2·-CH3	0.89	1.39
Триметилантрацен	7·=CH- 4·C 3·=C< 3·−CH3	1.14	1.90
Пирен	10·=CH- 6·C	0.63	0.63
Метилпирен	9·=CH- 6·C 1·=C< 1·−CH3	0.79	0.87
Диметилпирен	8·=CH- 6·C 2·=C< 2·-CH3	1.01	1.19
Дибензотиофен	8·=CH- 4·C 1·-Saromatic	0.75	0.89
Метилдибензотиофен	7·=CH- 4·C 1·=C< 1·-CH3 1·- Saromatic	0.88	1.21
Этилдибензотиофен	7·=CH- 4·C 1·=C< 1·>CH2 1·- CH3 1·-Saromatic	1.11	1.50
Дибензофуран	8·=CH- 4·C 1·-Oaromatic	0.78	0.60
Карбазол	8·=CH- 4·C 1·>NHpyrrole	0.03	0.05

В таблице 17 представлены расчетные значения коэффициентов распределения по групповой модификации модели LSER, а также используемый групповой состав компонентов. Для группового варианта модели LSER наблюдается неплохое соответствие расчетных значения для простейших представителей гомологических рядов. Основным преимуществом данной модели является возможность расчета коэффициентов распределения для гетероциклических соединений. Однако в случае алкильные производных соответствующих соединений наблюдаются значительных расхождения. Таким образом ДЛЯ расчета коэффициентов распределения полициклических ароматических соединений в системе гексан-ацетонитрил лучше всего использовать классический UNIFAC. Основным преимуществом модели LSER является возможность расчета коэффициентов распределения для кислород- и азотсодержащих гетероатомных соединений.

Таблица 18 – Литературные значения дескрипторов модели LSER и расчетные коэффициенты распределения в системе гексан-ацетонитрил для нафталина, флуорена и

пирена

Вещество	Е	S	А	В	V	K _p	Источник
Нафталин	1.231	0.901	0	0.193	1.0854	0.73	[66]
	1.34	0.92	0	0.2	1.0854	0.75	[198]
	1.18	0.92	0	0.2	1.0854	0.64	[199]
Флуорен	1.59	1.06	0	0.25	1.3565	0.79	[200]
	1.67	1.11	0	0.26	1.3565	0.70	[201]
	1.653	1.103	0	0.256	1.3565	0.72	[66]

Вещество	Е	S	А	В	V	K _p	Источник
Пирен	2.27	1.505	0	0.276	1.5846	0.43	[66]
	2.81	1.71	0	0.28	1.5846	0.34	[202]
	2.3	1.46	0	0.29	1.5846	0.50	[201]

Также для соединений с заранее определенными значениями дескрипторов возможно производить расчеты коэффициентов распределения, в случае известных дескрипторов для системы растворителей. В таблице 18 представлен вариант такого расчета для 3 различных соединений с использованием 3 литературных источников. Можно заметить, что в данном случае расчетные значения для нафталина и флуорена хорошо соответствуют значениям полученным экспериментально. Важно отметить, что в зависимости от литературного источника дескрипторов полученные значения колеблются в пределах 10%. Данная ситуация является достаточно распространённой в случае определения коэффициентов распределения. Возможная причина подобных отклонений значений лежит в том, что для данных расчетов используется большое количество параметров (6 для раствора и 5 для распределяемого компонента), которые определяются путем многомерной линейной регрессии. В данном случае на расчет оказывает значительное влияние как погрешность определения коэффициентов распределения, так и погрешность использованного набора дескрипторов для используемых равновесных систем. Однако такой метод получения коэффициентов распределения может быть для некоторых распространённых соединений, с известными дескрипторами, для которых не было получено коэффициентов распределения в исследуемой системе.

3.7 Сравнение расчетных значений с экспериментальными

Таблица 19 – Сравнение расчетных значений коэффициентов распределения с

Вещество	K _{exp}	K_{calc}^{VLE}	K_{calc}^{LSER}
1,2,3,4-тетрагидронафталин	2.69	2.51	1,51
Метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3.1	2.94	2,07
Диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3.51	3.44	2,82
Триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	4.18	4.04	4,26
Нафталин	0.77	0.77	0,79
Метилнафталин	0.92	0.90	1,08
Этилнафталин	1.31	1.31	1,34
Диметилнафталин	1.12	1.05	1,48
Триметилнафталин	1.35	1.23	2,02
Тетраметилнафталин	1.56	1.45	2,76
Флуорен	0.76	0.74	0,83

экспериментальными, Т = 298 К

Вещество	K _{exp}	K_{calc}^{VLE}	K_{calc}^{LSER}
Метилфлуорен	0.95	0.86	1,13
Диметилфлуорен	1.21	1.01	1,54
Бифенил	0.91	0.95	0.86
Метилбифенил	1.61	1.49	1,18
Дифенилметан	1.09	0.95	1.07
Антрацен	0.64	0.72	0,74
Метилантрацен	0.74	0.84	1,02
Диметилантрацен	0.89	0.98	1,39
Триметилантрацен	1.14	1.15	1,90
Пирен	0.63	0.71	0,63
Метилпирен	0.79	0.83	0,87
Диметилпирен	1.01	0.97	1,19
Дибензотиофен	0.75	0.69	0,89
Метилдибензотиофен	0.88	0.81	1,21
Этилдибензотиофен	1.11	1.19	1,50
Средняя абсолютная ошибка	-	0.08	0.36

В таблице 19 представлено сравнение расчетные значений коэффициентов распределения с экспериментальными. Как можно заметить наименьшая ошибка наблюдается при использовании классического варианта модели UNIFAC. В данном случае наблюдается в 4.5 раза меньшая ошибка, чем при использовании модели LSER. В случае модели LSER низкое соответствие наблюдается для расчетных значений коэффициентов распределения для производных тетрагидронафталина. В случае простейших представителей гомологических рядов точность обеих моделей примерно одинаковая, однако, для метилпроизводных соответствующих соединений точность значительно ниже.



Рисунок 5 – Сравнение расчетных значений коэффициентов распределения

На рисунке 5 представлено распределение Кр в координатах расчетное значение – экспериментальное значение по модели UNIFAC и LSER. Как видно из графика использование модели UNIFAC дает коэффициент детерминации близкий к 1, в то время как модель LSER показывает значительно больший разброс значений, а значит ее нельзя использовать для идентификации соединений. На основании данных об средней абсолютной ошибке было принято решение использовать модель UNIFAC для расчета коэффициентов распределения различных представителей алкилпроизводных полициклических ароматических соединений. В приложении Г находятся результаты расчета К_р для алкил производных нафталина, флуорена, антрацена, бифенила, пирена, бензотиофена, дибензотиофена с длиной алкильного радикала вплоть до 4 атомов углерода.

3.8 Использование хромато-распределительного анализа в анализе

среднедистиллятных нефтепродуктов



3.8.1 Качественный хроматографический анализ

Рисунок 6 – Общий вид хроматограмм равновесных растворов дизельного топлива в гексане (красным) и ацетонитриле (синим), а также хроматограмма исходного дизельного топлива. Хроматограммы смещены друг от друга на константу без искажения высот пиков

На рисунке 6 проиллюстрированы возможности хромато-распределительного метода. В качестве объекта было взят образец коммерческого дизельного топлива. Большие пики в правой части красной хроматограммы фазы богатой гексаном это н-алканы C₁₄-C₂₂.

Шесть самых больших пиков в центре синей хроматограммы — это моно-, ди- и триметилнафталины. Если бы межфазного распределения не было, то наблюдалась бы хроматограмма, полученная суммированием красной и синей линий (исходное топливо). Нетрудно заметить, что в этом случае многие пики просто перекрывали бы друг друга.



Рисунок 7 – Участок хроматограммы ацетонитрильной и гексановой фазы газойля замедленного коксования

На рисунке 7 представлены одинаковые временные участки хроматограмм фазы богатой ацетонитрилом и фазы богатой гексаном в область выхода метил- и диметилнафталинов. Можно видеть, что фаза богатая гексаном содержит больше компонентов по сравнению с ацетонитрильной. Это характерно для всех участков хроматограммы в целом, по этой причине число идентифицированных компонентов в гексановой фазе составляет 224, а в ацетонитрильной 181, частичное перекрывание пиков затрудняет идентификацию компонентов в фазе богатой гексаном и определение площадей пиков. На данном участке все пики, отсутствующие в ацетонитрильной фазе, но присутствующие в фазе богатой гексаном относятся к алкановым углеводородам.



Рисунок 8 – Хроматограмма фазы богатой ацетонитрилом и фазы богатой гексаном экстракта прямогонной дизельной фракции

На рисунке 8 продемонстрирован участок хроматограммы ацетонитрильной и гексановой фаз экстракта прямогонной дизельной фракции. Данный участок хорошо иллюстрирует принцип работы данного метода в случае углеводородных систем. Пики 1 и 3 соответствуют двум метилнафталинам, пик номер 2 – н-алкан. Как можно заметить пики, отвечающие ароматическим углеводородам, имеют большую площадь в ацетонитрильной фазе, а площадь пика н-алкана больше в гексановой фазе. Это вызвано тем, что для ароматических и гетероциклических соединений нефти и нефтепродуктов коэффициент распределения в системе гексан-ацетонитрил лежит в диапазоне 0.5-2, в то время как для алканов дизельных фракций данные значения начинаются с 10. Это позволяет очистить исследуемую систему от алканов в результате двукратной экстракции. За счет этого возможно устранить негативное влияние алканов на качество хроматографического анализа остальных компонентов за счет уменьшения наложения или перекрывания пиков.



Рисунок 9 – Хроматограмма раствора и ацетонитрильной фазы экстракта прямогонной дизельной фракции в режимах ТІС и SIM, а также масс-спектры двух пиков диметилбензотиофенов

Другим важным аспектом применения данного метода анализа к углеводородным системам является то, что за счет селективного извлечения компонентов можно также увеличить их относительную концентрацию по отношению к матричным компонентам. Так на рисунке 9 представлен участок TIC и SIM (162 m/z) хроматограммы ацетонитрильного экстракта прямогонной дизельной фракции в области выхода диметилнафталинов. В данном случае 162 масса соответствует изомерам диметилбензотиофена и по ней в SIM режиме можно обнаружить 2 пика. Первый пик не перекрыт другими, за счет чего надежно идентифицируется по базе масс-спектров как один из диметилбензотиофенов. Второй пик пиком диметилнафталином, перекрывается но при использовании инструментов суммирования спектра вычитания фона также идентифицируется И как диметилбензотиофен. Для сравнения на данный участок хроматограммы также нанесен участок спектра в SIM режима для 1 об.% раствора такого же дизельного топлива. ТІС хроматограмма опущена для упрощения графика. Максимальная интенсивность пиков для обоих образцов составляет порядка 3 млн. единиц. В 1 об.% растворе пики 162 массы отсутствуют, что вызвано как малым содержанием компонентов, так и их перекрыванием пиками изомерных алканов. В ацетонитрильной фазе данные вещества элюируется как

82

отдельные пик без наложения или возможна их идентификация в SIM режиме. Не смотря на близкие максимальные интенсивности перечень идентифицируемых соединений в двух образцах является различным. В 1 об.% растворе основными идентифицируемыми компонентами являются алканы нормального и изомерного строения, а также некоторые представители полициклических ароматических соединений. В ацетонитрильной фазе практически все пики являются представителями полициклических ароматических соединений. Это связано, с одной стороны, с использованием чистого дизельного топлива на первой стадии анализа, за счет чего концентрации неалкановых соединений в конечном экстракте являются значительными. С другой стороны, происходит двухкратная очистка исследуемой системы от алканов и циклоалканов. В сумме оба этих фактора позволяют за счет простых операций наблюдать пики полярных компонентов в экстракте на уровне пиков н-алканов в исходном топливе. За счет этого возможна идентификация соединений, которые присутствуют в исходном объекте на уровне десятков ррт.

Таблица 20 – Сравнительные результаты идентификации группы соединений с индексами удерживания 1514-1590 по критериям масс-спектр – коэффициент распределения и массспектр – индекс удерживания (коэффициент распределения триметилнафталина 1.23,

Linear RI	K_p	Идентификация по масс-спектру и коэффициенту распределения	Результат автоматической идентификации по масс-спектру (>70%) и индексу удерживания (±30)
1514	1.25	триметилнафталин	не идентифицирован
1521	1.20	триметилнафталин	5,9-Methano-5H-benzocycloheptene, 8-bromo- 8,9-dihydro-
1528	1.54	метилэтилнафталин	5,9-Methano-5H-benzocycloheptene, 8-bromo- 8,9-dihydro-
1535	1.21	триметилнафталин	5,9-Methano-5H-benzocycloheptene, 8-bromo- 8,9-dihydro-
1544	1.24	триметилнафталин	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
1550	1.19	триметилнафталин	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
1567	1.21	триметилнафталин	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
1571	1.24	триметилнафталин	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
1585	1.23	триметилнафталин	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-
1590	1.51	метилэтилнафталин	Naphthalene, 2,3,6-trimethyl-

метилэтилнафталина 1.54)

В таблице 20 представлены параметры пиков группы триметилнафталинов. Для каждого пика соответствие реального масс-спектра библиотечному было более 95 %, однако в 4 случаях из 10 программа автоматической идентификации предложила ошибочные варианты. Это связано с тем, что реальные индексы удерживания веществ выходят за пределы указанных в программе. В этом случае применение коэффициентов распределения позволяет не только определить принадлежность вещества к замещенным нафталинам, но и различить триметилнафталин от метилэтилнафталина. Практические

коэффициенты распределения оказываются сильно завышенными. Это в первую очередь связано с тем, что объем введённой гексановной фазы оказался больше объема ацетонитрильной фазы. В случае использования корректировки по внутренним стандартам позволяет получить значения близкие к расчетным. Среднее значение исправленного коэффициента распределения за исключением веществ с индексами удерживания 1528 и 1590 равно 1.22 при расчетном 1.23. В случае пиков с К_р равном 1.51 и 1.54 такие значения могут быть интерпретированы как метилэтилнафталины (расчетный коэффициент распределения равен 1.54).

Таблица 21 – Сравнительные результаты идентификации группы соединений с индексами удерживания 1935-1970 по критериям масс-спектр – коэффициент распределения и массспектр – индекс удерживания (коэффициент распределения метилантрацена 0.84)

Linear RI	K_p	Идентификация по масс- спектру и коэффициенту распределения	Результат автоматической идентификации по масс спектру (>70%) и индексу удерживания (+- 30)
1935	0,81	Метилантрацен \ метилфенантрен	Cyclopropene, 3-bromo-1,2-diphenyl-
1943	0,80	Метилантрацен \ метилфенантрен	Cyclopropene, 3-bromo-1,2-diphenyl-
1955	0,83	Метилантрацен \ метилфенантрен	[1,1'-Biphenyl]-4-carbonitrile, 4'- propyl-
1965	0,80	Метилантрацен \ метилфенантрен	(1,1'-Biphenyl)-2,2'-dicarboxaldehyde
1971	0,80	Метилантрацен \ метилфенантрен	[1,1'-Biphenyl]-4-carbonitrile, 4'- propyl-

В таблице 21 представлены параметры пиков группы метилатрацена метилфенантрена. Для каждого пика соответствие реального масс-спектра библиотечному было более 92 %. Как можно заметить в данном случае автоматическая идентификация по масс-спектру и индексу удерживания не позволила распознать соединения. Это связано с тем, что индексы удерживания данных соединений отличаются более чем на 30 единиц для установленной хроматографической колонки.

3.8.2 Кластеризация коэффициентов распределения на плоскости K_p - RI



Рисунок 10 – Расположение фигуративных точек представителей различных гомологических рядов ПАУ на плоскости расчетный RI и расчетный коэффициент распределения

Совместное использование расчетных индексов удерживания [203] и расчетного коэффициента распределения K_p позволит получить сразу два идентификационных признака используя только знания о составе вещества, пример такого подхода показан на рисунке 10. Как можно заметить все представленные ПАУ различаются либо индексами удерживания, либо коэффициентами распределения. С учетом масс-спектров это позволяет провести их однозначную идентификацию.



Рисунок 11 – Расположение фигуративных точек соединений (интегрирование пика происходило по характеристическому иону)

На рисунке 11 изображены фигуративные точки как идентифицированных, так и потенциальных полициклических ароматических углеводородов в координатах линейный индекс удерживания – исправленный коэффициент распределения. Так как UNIFAC является нечувствительным к взаимному расположению ароматических колец и положению метильных заместителей, идентификация возможна только с точностью до группового состава молекулы. Для производных нафталина было выбрано три группы соединений – метилнафталины, диметилнафталины, триметилнафталины. Из производных флюорена была выбрана группа метилфлюоренов. В случае производных антрацена идентификация происходила в ряду соединений метилантрацен-метилфенантраен, диметилантрацен-диметилфенантрен, триметилантрацен-триметилфенантрен. Данное разделение вызвано тем, что с точки зрения групповых моделей растворов фенантрен и антрацен имеют одинаковое групповое разбиение, а значит и одинаковые расчетные коэффициенты распределения. В качестве последнего набора соединений были выбраны вещества, содержащие четыре бензольных кольца.

Как можно заметить для фигуративных точек, полученных по характеристическим ионам, наблюдается заметная кластеризация. Расположение экспериментальных точек схоже с расположением в модельных координатах коэффициент распределения – расчетный индекс удерживания, что говорит о хорошей предсказательной способности модели для подобных расчетов. С увеличением количества заместителей в ароматическом цикле фигуративные точки удаляются от начала координат для каждого соответствующего ряда, что соответствует увеличению равновесной концентрации в гексановой фазе. В рамках одного гомологического ряда наблюдается хорошее разделение исправленного коэффициента распределения K_p в рамках одной группы соединений, что лучше всего видно на примере гомологов нафталина. В рамках одного участка хроматограммы с определенным коэффициентом разделения выходят вещества, принадлежащие только к одной группе. Так для метилнафталина, метилфлюорена, диметилантрацена и метилпирена, которые имеют K_p порядка 0.9, разница в индексах удерживания составляет 350-400 единиц. Данный факт позволяет без проблем использовать коэффициент распределения в качестве дополнительного идентификационного признака в ГХМС анализе.

86



Рисунок 12 – Расположение фигуративных точек соединений. Итерирование пиков происходило по TIC

Как видно из рисунка 12, в случае использования TIC хроматограммы увеличивается разброс значений коэффициентов распределения. В первую очередь это связано со сложностью точного расчета площади пика, так как в топливных системах зачастую происходит наложение или перекрывание. Однако даже в этом случае сохраняется характерная кластеризация для групп компонентов. Для данной хроматограммы значение коэффициента распределения одного из эталонных веществ (нафталина) оказалось искаженным в результате наложения двух пиков, при расчете коэффициента распределения нафталин был исключен из корректировки. В данном случае коэффициенты распределения также оказываются близки к расчетным значениям, и несмотря на наличие разброса идентификация между некоторыми группами может быть затруднена.



Рисунок 13 – Распределение фигуративных точек полярных соединений нефтепродуктов в координатах линейный индекс удерживания – коэффициент распределения

На рисунке 13 представлены фигуративные точки части исследованных компонентов в координатах индекс удерживания – коэффициент распределения. Первые представители соответствующих гомологических рядов пропущены для уменьшения громоздкости графика. В первую очередь можно отметить сходство полученного распределения с результатами которые получаются в результате использования двумерной хроматографии. С увеличением полярности компонентов фигуративные точки пилообразно перемещаются в сторону уменьшение коэффициента распределения. Помимо этого, можно оценить зависимость изменения коэффициента распределения от индекса удерживания. Для типичных ароматических соединений, входящих в состав нефтепродуктов, коэффициент распределения постепенно увеличивается с ростом количества метильных заместителей. При этом среди различных гомологических рядов нет такой ситуации что в промежуток времени выходят соединения с близкими коэффициентами один распределения. Подобное свойство коэффициентов распределения для полициклических ароматических соединений можно использовать для их идентификации при использовании любого хроматографического детектора.

3.9 Выводы к главе 3

Для построения модели были определены коэффициенты распределения для 21 индивидуального соединения и 23 групп алкилпроизводных соединений в системе гексан – ацетонитрил. На основании сравнения экспериментально полученных значений коэффициентов распределения в системе гексан\ацетонитрил с расчетными значениями был выбран наилучший способ расчета. Предложенный вариант расчета коэффициентов распределения с использованием классической модели UNIFAC (VLE набор параметров) показал наилучшее соответствие эксперименту по сравнению с моделью LSER. Данный метод расчета может быть полезен для предсказания коэффициентов распределения неизвестных соединений в системе гексан\ацетонитрил. Основным преимуществом модели UNIFAC в данном расчете является отсутствие необходимости определять дополнительные физические или химические свойства анализируемых соединений. В случае дальнейшего использования модели UNIFAC для расчета коэффициентов распределения в системе наиболее целесообразно гексан\ацетонитрил вычислять неизвестные параметры взаимодействия именно для модели построенной на VLE параметрах. По этой причине оптимизационным путем были определены параметры взаимодействия для главных групп тиофен – ацетонитрил для VLE набора параметров. Оптимизация новых параметров взаимодействия позволила производить расчет коэффициентов активности для производных тиофена.

В целом можно констатировать что использование коэффициентов распределения позволяет избежать ложных идентификаций, основанных на нехватке фактических данных по индексам удерживания ПАУ с одной стороны и на неизбежном разбросе свойств хроматографических колонок с другой. Принципиально важным условием является наличие адекватной модели (эмпирической или термодинамической) для расчета коэффициентов распределения, так как базы данных по таким величинам недостаточно велики. При этом индексы удерживания не устраняются из анализа полностью, поскольку имеет место кластеризация полиароматических соединений с одним числом метильных групп на плоскости индекс удерживания – коэффициент распределения. Также сохраняется очередность времен выхода соединений внутри одного класса. Данный метод также возможно применять с использованием других детекторов, что даст второй идентификационный параметр для каждого пика на хроматограмме. Применение данного определения ароматических соединений в хроматография.

Результаты данной главы представлены в трех статьях [204–206]. По результатам данной главы имеется патент на изобретение [207].

Глава 4 Использование модели UNIFAC для расчета растворимости асфальтенов в многокомпонентных

углеводородных системах

4.1 Применение группового подхода в расчете растворимости на модельных

системах

В качестве иллюстрации применимости модели UNIFAC к расчету растворимости в углеводородных системах была выполнена проверка данного подхода на пример расчета растворимости ряда полиароматических углеводородов (нафталин, антрацен и пирен) в гексане, гептане, толуоле и бензоле. Выбор растворителей и веществ определялся сходством растворителей с основными компонентами судовых топлив, а полиароматических соединений с асфальтенами. К тому же по этим примерам есть общирные литературные данные.

Таблица 22 – Расчетные и экспериментальные значения растворимости ряда ПАУ в углеводородах при различных температурах с использованием VLE и DOR наборов

Растворитель	Растворяемое	Температура,	~ EXP	~VLE	~DOR	ε^{VLE} ,	ε^{DOR} ,
тастворитель	вещество	K	х	х	х	%	%
	II. 1	298.00	3.1.10-1 [196]	3.0.10-1	$2.9 \cdot 10^{-1}$	3	7
	Пафталин	328.00	5.4·10 ⁻¹ [196]	$6.0 \cdot 10^{-1}$	6.0·10 ⁻¹	-11	-11
		295.00	6.5·10 ⁻³ [209]	$8.7 \cdot 10^{-3}$	$7.7 \cdot 10^{-3}$	-34	-19
Топлон	Антрацен	313.00	1.2·10 ⁻² [209]	$1.7 \cdot 10^{-2}$	$1.6 \cdot 10^{-2}$	-42	-33
толуол		333.00	2.3.10-2 [209]	$3.4 \cdot 10^{-2}$	3.1.10-2	-48	-35
		299.80	2.5.10-1 [210]	$2.8 \cdot 10^{-1}$	$2.7 \cdot 10^{-1}$	-12	-8
	Фенантрен	323.40	4.3.10-1 [210]	$4.5 \cdot 10^{-1}$	$4.5 \cdot 10^{-1}$	-5	-5
		355.60	7.7.10-1 [210]	7.9·10 ⁻¹	7.9·10 ⁻¹	-3	-3
Гексан	Нафталин	298.00	1.2.10-1 [196]	$1.4 \cdot 10^{-1}$	$1.0 \cdot 10^{-1}$	-17	17
		328.00	3.9·10 ⁻¹ [196]	4.6.10-1	3.9.10-1	-18	0
	Антрацен	298.00	1.3.10-3 [211]	$2.2 \cdot 10^{-3}$	1.1.10-3	-69	15
Гантан	Нафталин	298.00	1.3.10-1 [212]	$1.4 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-1}$	-8	15
Гептан	Антрацен	298.00	1.6.10-3 [211]	$2.2 \cdot 10^{-3}$	1.3.10-3	-38	19
		298.00	3.0.10-1 [196]	$3.1 \cdot 10^{-1}$	3.0.10-1	-3	0
	Нафталин	328.00	6.0·10 ⁻¹ [196]	6.1·10 ⁻¹	6.0·10 ⁻¹	-2	0
		348.00	9.0·10 ⁻¹ [196]	9.0·10 ⁻¹	9.0·10 ⁻¹	0	0
		298.00	7.1·10 ⁻³ [196]	$1.2 \cdot 10^{-2}$	9.0·10 ⁻³	-69	-27
Бензол	Антрацен	328.00	1.9·10 ⁻² [196]	$3.4 \cdot 10^{-2}$	$2.7 \cdot 10^{-2}$	-79	-42
		348.00	3.3·10 ⁻² [196]	$6.2 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	-88	-55
		325.25	4.0·10 ⁻¹ [196]	$4.8 \cdot 10^{-1}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$	-20	-18
	Фенантрен	342.15	5.8.10-1 [213]	6.4.10-1	6.3·10 ⁻¹	-10	-9
	28	16					

параметров. *х* – мольная доля, *є* – относительная ошибка

В таблице 22 приведены результаты расчета относительные ошибки расчета растворимости полиароматических соединений в различных растворителях с использованием классической и модифицированной модели UNIFAC (VLE и DOR

параметры). В данной главе было решено остановиться только на двух данных наборах параметров по причине их наибольшей точность в вопросах расчета равновесий твердоежидкость [214–217]. Данные по теплотам и температурам плавления брались из открытых источников (приложение Г). Как можно заметить, в случае использования классической модели наблюдаются большие отклонения расчетных значений от экспериментальных. Максимальное отклонение в используемом наборе данных составило 87.9 % при расчете растворимости антрацена в бензоле. Для модифицированной модели максимальное отклонение 54.5 % для той же системы. Модифицированная модель показывает в 1.7 раз большую точность. В целом можно отметить весьма неплохой уровень соответствия расчетных и экспериментальных значений растворимости полиароматических соединений.

4.2 Характеристика компонентов судовых топлив и их групповой состав

Показатель	ГДФ	ЛГКК	ВакО	ВисО	ТСП
Плотность при 15 °C, кг/м ³	835.8	956.0	990.2	961.2	1073.3
Вязкость, мм ² /с при 50 °С	2.0	1.6	19516.7	1743.9	52.9
Содержание серы, % масс.	0.001	0.077	1.602	0.946	0.086
Температура вспышки, °С					
– в закрытом тигле	80	88	344	-	78
– в открытом тигле	-	-	-	174	-
Температура застывания, °С	-16	<-60	+40	+15	-22
Фракционный состав, °С					
– начало кипения	200	197	517	350	67
- 10%	215	210	-	-	215
- 50%	282	259	-	-	259
- 90%	343	298	-	-	-
– конец кипения	360	311	-	-	-

4.2.1 Анализ компонентов судовых топлив Таблица 23 – Показатели качества компонентов судовых топлив

Показатели качества остаточных и дистиллятных компонентов судовых топлив приведены в таблице 23. На рисунке 14 представлен групповой углеводородный состав гидроочищенной дизельной фракции, легкого газойля каталитического крекинга, вакуумного остатка, висбрекинг-остатка и тяжелой смолы пиролиза.



Рисунок 14 – SARA-состав компонентов судовых топлив

Гидроочищенная дизельная фракция, легкий газойль каталитического крекинга, вакуумный остаток, висбрекинг-остаток, тяжелая смола пиролиза используются в качестве реальных объектов – компонентов остаточных судовых топлив, позволяющих оценить влияние группового состава на стабильность топлива, так как в каждом из компонентов преобладает одна из SARA-фракций. ГДФ на 96.1 мас.% состоит из насыщенных и может быть использована в качестве низкосернистого компонента судового топлива, являясь носителем насыщенных углеводородов. ЛГКК на 75.2 мас.% состоит из ароматических углеводородов и может быть использована в качестве компонента судового топлива, носителя ароматических соединений. ВакО, ВисО, ТСП содержат в своем составе 16.0, 26.6 и 14.5 мас.% асфальтенов соответственно. Кроме того, они являются компонентами судовых топлив и могут быть рассмотрены в качестве носителей асфальтенов. Остаточные компоненты судовых топлив (ВакО, ВисО, ТСП) имеют в своем составе смолы, при этом ТСП и ВакО содержат на 14 и 11 мас.% смол, чем ВисО. Кроме того, ТСП и ВакО имеют на 18 и 5 мас.% большее содержание ароматических соединений, чем в ВисО. Содержание ароматических соединений и смол повышает седиментационную устойчивость остаточного судового топлива, так как именно они формируют вокруг асфальтена сольватную оболочку, которая помогает асфальтенам удерживаться в коллоидно-диспергированном состоянии.

4.2.2 Характеристика асфальтенов при помощи ЯМР-13С и элементного анализа

Для расчета растворимости необходимо знать среднюю молекулярную массу и групповой состав исследуемого асфальтенов. Представленные в литературе исследования строения асфальтенов позволяют говорить о них как о молекулах, построенных из полиароматической системы с некоторым количеством насыщенных углеводородных цепей. Также присутствует небольшое количество гетероатомов (O, N и S). В таблице 24

92

представлены данные по элементному составу для 3 асфальтенов различного происхождения. Асфальтены из этих образцов были получены осаждением н-гептаном. Средняя молекулярная масса определялась криоскопическим методом. В качестве растворителя использовался бензол.

Показатель	Асфальтены гудрона (ВакО)	Асфальтены висбрекиг- остатка (ВисО)	Асфальтены тяжелой смолы пиролиза (ТСП)
С, мас.%	82.30 ± 0.70	84.00 ± 0.70	91.60 ± 0.70
Н, мас.%	8.32 ± 0.18	7.30 ± 0.18	7.05 ± 0.18
N, мас.%	0.82 ± 0.11	0.88 ± 0.11	< 0.05
S, мас.%	4.74 ± 0.47	3.58 ± 0.36	0.22 ± 0.02
М _w , г/моль	1520 ± 140	2500 ± 230	450 ± 40
C/H	0.83	0.96	1.06
Брутто-формула	$C_{104}H_{126}NS_2O_4$	$C_{175}H_{183}N_2S_3O_7$	C ₃₄ H ₃₂

Таблица 24 – Элементный состав асфальтенов, используемых в моделировании [218]

Можно видеть, что асфальтены сильно отличаются как средней молекулярной массой, так и соотношением углерода к водороду. Понятно, что одной из целей моделирования как раз и должно быть изучение влияния молекулярной массы и соотношения алифатические/ароматические (С/Н) группы на изотерму растворимости. Поскольку элементы определялись по отдельности, их сумма не равна 100 %. Этот факт обусловлен абсолютной погрешностью определения, а также наличием кислорода и некоторых металлов в асфальтенах.

По абсолютным значениям диапазонов химических сдвигов ¹H-NMR структурных элементов рассчитано относительное содержание водорода в различных составляющих асфальтена и представлено в таблице 25.

Таблица 25 – Распределение водорода в структурных элементах по данным ¹H-NMR

(ат.%	6)	[21]	81
· ·		L	_

Диап. хим. сдвига (ppm)	Водород структурного элемента		ВакО, ат%	ВисО, ат%	ТСП, ат%
4.5-6.5	H_{ol}	Водород присоединен к олефиновому углероду	2.81	4.88	5.11
1.9-4.5	H _{al} ;α	Алифатический водород в α-положении к ароматическому кольцу	22.41	55.37	37.62
1.0-1.9	H _{al} ;β	Алифатический водород в β-положении к ароматическому кольцу 5		21.07	17.87
0.5-1.0	$H_{al};\gamma$	Алифатический водород в ү-положении и далее к ароматическому кольцу	13.41	8.01	3.14
0.5-4.5	H _{al}	Общий алифатический водород	86.09	84.45	58.63
6.5-9.0	Har	Ароматический водород	11.09	10.67	36.26

Данные ¹H-NMR анализа из таблицы 25 показывают, что в асфальтенах тяжелой смолы пиролиза почти в два раза меньшее содержание общего алифатического водорода

 (H_{al}) . Кроме того, асфальтены висбрекинг-остатка и тяжелых смол пиролиза имеют в разы меньшее содержание алифатического водорода в β - и γ -положении к ароматическому кольцу, следовательно, алифатические цепи асфальтенов ВисО имеют более короткую длину и состоят в основном из CH₃-групп. Количество алифатического водорода в β - и γ -положении к ароматическому кольцу в асфальтенах ТСП еще ниже, чем в асфальтенах ВисО, что связано с более высокими температурами процесса пиролиза по сравнению с висбрекингом.

Доля ароматического водорода (*H*_{ar}) в асфальтенах ТСП в три раза больше, чем в асфальтенах ВакО и ВисО. Ненасыщенные алифатические цепи наиболее характерны для асфальтенов термодеструктивных процессов (ВисО, ТСП), где их количество в 1.5-2 раза больше, чем в асфальтенах ВакО.

Таблица 26 - Распредел	тение углерода в ст	руктурных элемента	ах по данным ¹³ C-NMR
1 wormigu 20 1 womp og 0	June June Pegar 2 1		

Диапазоны хим.		VERENOR CTRUCTUREOFO STEMPETS		ВисО,	ТСП,
сдвига (ррт)		уплерод структурного элемента	ат.%	ат.%	ат.%
10.0-70.0	C _{al}	Общий алифатический углерод	51.81	40.91	25.71
14.1	Cal; CH ₃	Алифатический углерод в СН ₃ -группах н- парафиновых цепей		0.41	0.00
10.0-22.7	C _{al} ; CH ₃ (total)	Алифатический углерод в CH ₃ -группах	10.36	9.56	2.31
29.7	Cal; CH ₂	Алифатический углерод в CH ₂ -группах дальше γ-положения н-парафиновых цепей		6.33	0.00
100.0-178.0	Car	Общий ароматический углерод	48.19	59.09	74.29
118.0-128.5	C _{ar} ; H,b3	Ароматический углерод с 1 атомом водорода или без водорода	23.32	28.68	36.76
138.0-150.0	C _{ar} ; alk	Ароматический углерод, присоединенный к алкильным боковым цепям (без CH ₃)	7.77	8.98	17.22
150.0-178.0	C _{ar} ; X	Ароматический углерод, присоединенный к гетероатому	0.00	0.00	0.00

(ат.%) [218]

По абсолютным значениям диапазонов химических сдвигов ¹³C-NMR структурных элементов рассчитано относительное содержание углерода в различных составляющих асфальтена и представлено в таблице 26. Данные ¹³C-NMR анализа из показывают, что в асфальтенах тяжелой смолы пиролиза в два раза меньшее содержание общего алифатического углерода (C_{al}), чем в асфальтенах вакуумного остатка и висбрекингостатка. Следовательно, в два раза меньшее количество алифатических цепей. Закономерно доля общего ароматического углерода (C_{ar}) в асфальтенах ТСП в 1.5 раза больше, чем в асфальтенах других компонентов, что говорит о более высокой конденсированности.



Рисунок 15 – Гипотетические молекулы асфальтенов гудрона (а), остатка висбрекинга (b) и тяжелой смолы пиролиза (c)

На основании представленных данных средних молекулярных масс асфальтенов, ядерного магнитного резонанса углерода-13, протонного ядерного магнитного резонанса, а также раннее данных элементного анализа были получены гипотетические молекулы асфальтенов гудрона (а), остатка висбрекинга (б), тяжелой смолы пиролиза (с), представленные на рисунке 15. Молекулярные структуры были созданы с использованием всех доступных данных о структуре асфальтенов [72].

4.2.3 Определение группового UNIFAC-состава используемых объектов

Определение группового состава асфальтенов основано на совместном использовании данных ЯМР и элементного анализа, а также молекулярной массы асфальтенов. Среди данных ЯМР наиболее достоверно определяемыми являются содержание алифатического и ароматического углерода.

С точки зрения модели UNIFAC асфальтены наиболее целесообразно разбивать на 5 групп: CH3, CH2, CH, C, ACH (ароматический углерод с водородом) и AC (ароматический углерод без водорода). Учет серосодержащих групп затруднен в виду отсутствия необходимых параметров взаимодействия в модели. Однако, как было показано в третьей главе, фазовые равновесия с серосодержащими соединениями могут быть очень похожи на аналогичные им полиароматические соединения. Таким образом на основе полученных экспериментальных данных можно получить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} 15N_{CH3} + 14N_{CH2} + 13N_{CH} + 12N_C + 13N_{ACH} + 12N_{AC} = M \\ N_{CH3} + N_{CH2} + N_{CH} + N_C + N_{ACH} + N_{AC} = N_C \\ 3N_{CH3} + 2N_{CH2} + N_{CH} + N_{ACH} = N_H \\ N_{CH3} + N_{CH2} + N_{CH} + N_C = N_{C al} \\ N_{ACH} + N_{AC} = N_{C ar} \end{cases}$$

$$(80)$$

где N_{CH3} , N_{CH2} , N_{CH} , N_{C} , N_{ACH} , N_{AC} – количество групп CH3, CH2, CH, C, ACH и AC соответственно;

М – молекулярная масса асфальтена, г/моль;

N_C и *N_H* – количество атомов углерода и водорода соответственно;

 $N_{C al}$ и $N_{C ar}$ – количество атомов алифатического и ароматического углерода соответственно.

Данная система уравнений содержит в себе 5 уравнений с 6 неизвестными. При этом количество CH₃ можно напрямую вычислить из данных ЯМР и элементного анализа, что приводит к системе из 5 уравнений с 5 неизвестными. Важно отметить, что данная система уравнений не решается аналитически ввиду погрешностей аналитических методов и упрощенности данного разбиения на группы. Для решения данной системы использовался пакет scipy [188]. Результаты численного решения представлены в таблице 27. Расхождение в количестве углерода и водорода (таблицы 24 и 27) обусловлено тем, что в разбиении на группы не учувствовала сера. За счет этого оптимальное значение молекулярной массы достигалось за счет ввода дополнительного количества углерода в усредненную молекулу асфальтена.

Обдект Укрупненная		M _w ,	Средняя	Мольная		τ	JNIFA	С соста	ιB	
Объект	фракция	г/моль	М _w , г/моль	доля	CH3	CH2	CH	С	ACH	AC
	Насыщенные	262		0.393	0.0	18.7	0.0	0.0	0.0	0.0
D.O	Ароматические	810	602	0.411	0.0	21.9	0.0	0.0	0.0	54.7
БакО	Смолы	1179	092	0.123	0.0	49.1	0.0	0.0	0.0	40.9
	Асфальтены	1520		0.073	11.2	25.4	16.2	7.0	32.5	23.3
	Насыщенные	342		0.333	0.0	24.4	0.0	0.0	0.0	0.0
ВисО	Ароматические	468	560	0.510	0.0	12.6	0.0	0.0	0.0	31.6
	Смолы	600		0.097	0.0	25.0	0.0	0.0	0.0	20.8
	Асфальтены	2500		0.059	17.4	29.0	20.7	12.5	60.5	52.2
	Насыщенные	198		0.012	0.0	14.1	0.0	0.0	0.0	0.0
топ	Ароматические	264	207	0.705	0.0	7.1	0.0	0.0	0.0	17.8
ICII	Смолы	403	507	0.184	0.0	16.8	0.0	0.0	0.0	14.0
	Асфальтены	450		0.099	0.8	6.1	2.7	0.0	14.7	11.3
гла	Насыщенные	199	200	0.967	0.0	14.2	0.0	0.0	0.0	0.0
ΙДΨ	Ароматические	237	200	0.033	0.0	3.2	0.0	0.0	0.0	16.0
	Насыщенные	198	220	0.667	0.0	14.1	0.0	0.0	0.0	0.0
ЛГКК	Ароматические	264	220	0.333	0.0	3.6	0.0	0.0	0.0	17.8

Таблица 27 - Групповой состав укрупненных фракций используемых нефтепродуктов

Для расчета группового состава фракций, содержащих асфальтены, использовались данные SARA анализа (рисунок 14). Для каждой отдельной SARA-фракции была определена средняя молекулярная масса криоскопическим методом. Каждый SARA компонент выступал в виде псевдокомпонента UNIFAC. Групповой UNIFAC состав для псевдокомпонентов остаточных нефтепродуктов вычислялся по литературным данным ЯМР анализа [219]. Для ЛГКК и ГДФ использовались данные GC-MS анализа. При разбиении псевдокомпонентов на группы было решено использовать только CH2 и AC группы. Их соотношения бралось с соотношения алифатического и ароматического углерода в соответствующих фракциях. Количество групп рассчитывалось исходя из структуры соединений, идентифицированной по масс-спектру. Поскольку основной вклад в неидеальность системы вносит остаточная составляющая коэффициента активности, для которой важна только принадлежность к основным группам модели UNIFAC, использовались только группы CH2 и AC. В случае асфальтенов, которые являются макромолекулами, важна также точность расчета комбинаторной составляющей. По этой причине учет различных видов подгрупп позволяет повысить точность расчетов. Так для остаточных нефтепродуктов насыщенные содержат только CH2 группы, в ароматических соотношение CH2:AC равно 0.4:1, а в смолах CH2:AC равно 1.2:1. Расчет группового состава асфальтенов был представлен выше. Итоговый UNIFAC состав используемых объектов представлен в таблице 27. Для ЛГКК и ГДФ в ароматических соотношение CH2:AC равно 0.2:1. Итоговый групповой состав псевдокомпонентов представлен в таблице 27.



Рисунок 16 – Гистограмма групповой состав используемых укрупненных фракций

На рисунке 16 представлена гистограмма группового состава укрупненных фракций. Как видно из графика состав насыщенной фракции для всех компонентов близок. Для остаточных компонентов тяжесть компонентов уменьшается в ряду вакумный – висбкеркинг остаток – смола пиролиза для ароматической части и смол. В случае асфальтенов самыми тяжелыми являются асфальтены висбрекинга. Также в случае вакуумного остатка количество алифатических и ароматических групп примерно равно, в то время как для остальных асфальтенов преобладают ароматические.



Рисунок 17 – Распределение групповых составов используемых компонентов в координатах количество алифатических групп – количество ароматических групп

В случае расположения фигуративных точек укрупнённых фракций на плоскости можно заметить ряд закономерностей (рисунок 17). Во-первых, каждый тип укрупненной фракции кластеризуется в определенной области, что можно использовать как отпечаток пальцев каждого компонента. Во-вторых, можно легко заметить, что асфальтены ТСП по стуктурно-химическим свойствам ближе к ароматическим фракциям, чем к асфальтенам других нефтепродуктов. Также интересным является и тот факт, что для используемых нефтепродуктов асфальтены являются как бы более тяжелыми аналогами смол и плавно продолжают их на графике.

4.3 Влияние основных характеристик чистых асфальтенов на растворимость в системе ГДФ – ЛГКК

В первую очередь происходила проверка чувствительности модели к изменению основных параметров: молекулярной массы, теплоты и температуры плавления асфальтенов, их группового состава. В качестве системы сравнения были взяты изотермы растворимости в системе чистый асфальтен (ВисО) – ГДФ – ЛГКК при теплоте плавления 20 кДж/моль и температуре плавления 2500 К. Данные значения выбраны в качестве начальных из-за наличия области нерастворенного асфальтена на диаграмме, что позволит более полно оценить влияние всех используемых параметров модели. Расчеты производились при 100 °С согласно условиям из ISO 10307-2:2009.

98



Рисунок 18 – Растворимость асфальтена при различных значениях ΔH_f, кДж/моль Сверху – классическая модель UNIFAC (VLE), Снизу – модифицированная модель UNIFAC (DOR)

На рисунке 18 представлены результаты расчета линии растворимости в системе ГДФ-ЛГКК при различных значениях параметра ΔH_f и с использованием двух вариантов модели UNIFAC. Из графиков видно, что при использовании различных вариантов модели форма и положение линии растворимости при одинаковых значениях ΔH_f значительно различаются. Так в случае классической модели асфальтен практически нерастворим в системе при ΔH_f более 40 кДж/моль, аналогичное наблюдается для DOR модели при

99

значениях более 30 кДж/моль. При этом положения и форма линий растворимости для обоих наборов параметров совпадают при ΔH_f меньше 10 кДж/моль. Важно отметить, что при использовании DOR параметров форма кривой растворимости является более сложной, чем при использовании VLE параметров.



Рисунок 19 – Растворимость асфальтена при различных значениях T_f, К Сверху – классическая модель UNIFAC (VLE), Снизу – модифицированная модель UNIFAC (DOR)

На рисунке 19 представлено влияние параметра T_f на растворимость асфальтена в системе ГДФ-ЛГКК. Из полученных результатов видно, что наибольшее влияние на положение изотермы оказывает теплота плавления асфальтена. Чем она меньше, тем выше растворимость асфальтена при любом составе растворителя. Это вполне объяснимо,

поскольку вклад от теплоты плавления в химический потенциал определяется величиной по уравнению 81:

$$\mu_{add} = RT \ln \gamma_{add} = \frac{\Delta T \cdot \Delta H_f}{T_f}$$
(81)

где γ_{add} – множитель коэффициента активности, отражающий влияние процесса плавления на химический потенциал асфальтена;

 ΔT – разница между температурой расчета и температурой плавления асфальтена, К;

T_f – температура плавления асфальтена, К.

Вклад *RT* ln γ_{add} при температуре опыта, равной 400 K, температуре плавления асфальтена равной 1500 K, величине $\Delta T = 1100$ K и теплоте плавления 10 кДж/моль будет равен 12.5 кДж/моль. Для величины γ_{add} получается значение 7.4. С ростом теплоты плавления в 1.5 раза вклад возрастет в степени 3/2 и составит 20.12. С другой стороны, влияние температуры плавления асфальтена оказывается незначительным. И это следует из той же формулы. Действительно, увеличивая T₀ до 2500 K мы одновременно увеличиваем и ΔT до 2100 K. В целом отношение $\Delta T/T_0$ изменяется от 11/15 до 21/25, то есть возрастает всего на 10 %. Соответственно и γ_{add} возрастет всего на 10 %.

Также было решено оценить влияние соотношение двух ароматических (АС и АСН) на растворимость асфальтена. Для этой цели был дополнительно произведен расчет группового состава асфальтенов в рамках модели UNIFAC из предположения, что соотношение количества групп АСН и АС в полиароматическом фрагменте молекулы асфальтена равняется числу *k*. Остальные атомы углерода формируют боковую алифатическую цепь. Тогда можно записать систему из трех уравнений:

$$\begin{cases} N_{AC} + N_{ACH} + N_{CH2} = N_C \\ N_{ACH} + 2N_{CH2} = N_H \\ ACH: AC = k \end{cases}$$
(82)

где *N_{AC}*, *N_{ACH}* и *N_{CH2}* – количество соответствующих групп в молекуле асфальтена;

k – отношения числа групп АСН к АС в молекуле асфальтена;

N_C и N_H – общее число атомов углерода и водорода в молекуле асфальтена.

k	AC	ACH	CH2
1	27.3	27.3	49.3
1.67	45.5	76.0	53.5
0.78	60.1	46.9	68.1

Таблица 28 – Групповой состав асфальтенов с участием параметра к

В данной работе для оценки влияния группового состава на расчеты число *k* принимало 3 различных значения. В качестве первого случая выступало равное количество групп АСН и АС (k = 1). Во втором случае было принято распределение, соответствующее

молекуле пирена (k = 1.67), в которой количество групп АСН равно 10, а групп АС равно 6. В третьем случае за образец выступала молекула овалена (k = 0.78) с количеством групп АСН равным 14 и АС равным 18. Три приведенных случая позволят оценить как соотношение групп влияет на устойчивость расчета растворимости. Решая систему уравнений 82 для каждого асфальтена из таблицы 24 при известных брутто-формулах, был получен групповой состав (таблица 28).



Рисунок 20 – Растворимость асфальтена при различных значениях k Сверху – классическая модель UNIFAC (VLE), Снизу – модифицированная модель UNIFAC (DOR)

Результаты расчетов представлены на рисунке 20. Влияние вариаций структуры асфальтена на кривую растворимости также оказалось незначительным. Однако здесь надо иметь в виду, что структура варьировалась в диапазоне *k* пирен-овален. То есть

предполагалось, что полиароматический каркас исследуемого асфальтена подобен либо пирену, либо овалену по соотношению атомов углерода с водородом к атомам углерода без водорода (N_{ACH}/N_{AC}).



Рисунок 21 – Растворимость асфальтена при различных значения М, г/моль Сверху – классическая модель UNIFAC (VLE), Снизу – модифицированная модель UNIFAC (DOR)

Отдельный интерес представляет влияние молекулярной массы асфальтена на его растворимость. Для этого можно сравнить изотермы растворимости асфальтена при росте

его молекулярной массы, но при сохранении соотношений между группами. Возьмем в качестве примера асфальтен ВисО с молекулярной массой 1520 г/моль и исходным групповым составом, представленным в таблице 24. Если удвоить количество каждой группы, то получим молекулярную массу 3040 г/моль, а если уменьшить ее в 2 раза, то 760 г/моль. На рисунке представлены соответствующие изотермы. Представленные результаты показывают, что рост молекулярной массы (при сохранении значений ΔH_f и T_f) приводит к увеличению растворимости асфальтена.

Все приведенные результаты следует рассматривать в совокупности. Из четырех важнейших характеристик асфальтенов (теплоты плавления, температуры плавления, молекулярной массы и группового состава) наибольшим влиянием на растворимость чистого асфальтена обладают теплота плавления и молекулярная масса. Уменьшая теплоту плавления и увеличивая молекулярную массу, можно получить достаточно большое значение растворимости.



Рисунок 22 – Результаты расчета растворимости исследуемых асфальтенов в гипотетическом растворе ароматических (AC) и алифатических (CH₂) групп при температуре 373 К (состав указан в массовых долях).

Для обобщения полученных результатов на рисунке 22 представлен расчет растворимости асфальтенов в гипотетическом растворе двух групп модели UNIFAC: АС и CH₂. В данном случае они представляют собой обобщение ароматических и алифатических компонентов нефтепродуктов. В данных координатах изотермы растворимости Нелинейный представляют собой практические прямые линии. ход изотермы растворимости в случае использования ГДФ и ЛГКК в качестве растворителя объясняется тем, что в них обоих содержатся как ароматические, так и алифатические группы. За счет одновременного присутствия этих групп сразу в ГДФ и ЛГКК происходит изгиб изотермы. этого, отображение растворимости в групповых Помимо координатах может использоваться как обобщенное изображение, так как любой нефтепродукт можно представить как усредненное соединение с определенным групповым составам (один из вариантов такого преставления был показан ранее).

4.4 Расчет диаграмм стабильности

4.4.1 Определение $\Delta H_f u T_f$ асфальтенов

Основными параметрами модели являются теплота (ΔH_f) и температура плавления (T_f) исследуемых асфальтенов. Существует возможность рассчитать эти величины с использованием аддитивных методов [220]. В таких методах некоторое физическое свойство вещества оценивается как линейная комбинация вкладов отдельных молекулярных групп. Например, для теплоты плавления это уравнение будет выглядеть следующим образом:

$$\Delta_f H = H_{fus,0} + \sum_i N_i H_{fus,1} + \sum_j M_j H_{fus,2} + \sum_k O_i H_{fus,3}$$
(83)

где N_i, M_j, O_i – количества групп первого, второго и третьего порядка в молекуле;

*H*_{fus,1}, *H*_{fus,2}, *H*_{fus,3} – вклад каждой группы в теплоту плавления;

 $H_{fus.0}$ – константное значение.

Группы первого порядка представляют собой простейшие функциональные группы. Например, метильная (CH₃), гидроксо (OH) или ароматическая с водородом (aCH). Группы второго и третьего порядков являются комбинациями простых групп. Их учет необходим для коррекции получаемых значений с учетом взаимного влияния близкорасположенных групп или формы молекулы. Молекула пирена в таком расчете будет состоять из 16 групп первого порядка (6 aC и 10 aCH) и 4 групп третьего порядка (2 сопряжения ароматических колец по типу феналена и 2 сопряжения ароматических колец по типу фенантрена). Рассчитанное таким образом значение составляет 421 К, что крайне близко к экспериментально определенному значению 424 К [221]. Однако, В случае полициклических соединений, для проведения расчетов необходимо знать информацию о взаимном расположении ароматических колец, что крайне трудно в случае асфальтенов.

По этой причине в данной работе было принято решение использовать смешанный подход к их определению, а именно одновременное использование экспериментальных данных и регрессионного анализа. Для регрессионного анализа была составлена база данных, состоящая из 159 соединений различных классов экспериментально определенными ΔH_f и T_f. Исходные данные с ссылками на первоисточник находится в приложении Г. Данная база преимущественно состоит из полиароматических соединений, а также алканов нормального и изомерного строения, циклоалканов. Разметка данных производился с привязкой к потенциальным данным ЯМР и элементного анализа:

соотношение С/Н, количество ароматического углерода, количество алифатического углерода и молекулярная масса соединения.



Рисунок 23 – График соотношения предсказанных и экспериментальных температур плавления

Для предсказания теплоты плавления соединений было решено использовать метод многомерной линейной регрессии с L2 регуляризацией. Наилучший результат был получен при использовании двух параметров – молекулярной массы соединений и соотношения С/Н. При этом R² составил 0.88 (рисунок 23), а средняя абсолютная ошибка определения 49.4К. Таким образом, для ВисО, ВакО и ТСП асфальтенов T_f составила 2480, 1540 и 610 К соответственно. Итоговое регрессионное уравнение выглядит следующим образом:

 $T_f = 0.923 \cdot M_w + 161.596 \cdot C/H + 3.321, \quad R^2 = 0.88$ (84) где T_f – температура плавления, К;

M_w – молекулярная масса, г/моль;

С/Н – отношение углерод / водород.

Аналогичный метод расчета для ΔH_f не привел к успеху. Попытки предсказания данной величины с помощью многомерной линейной регрессии и нейронных сетей приводили к R² в диапазоне 0.3-0.4 единицы. Данный факт может быть связан с большим влиянием структуры соединения на ΔH_f . Например, для изомерных антрацена и фенантрена она равняется 29.4 и 16.7 кДж/моль соответственно [222]. По этой причине было решено дополнительно уточнить значение ΔH_f экспериментально. Для этого было получено

значения растворимостей исследуемых асфальтенов в бензоле. Результаты представлены в таблице 29.

Асфальтен	Мольная доля в бензоле	$\Delta H_{\rm f}$ VLE, кДж/моль	$\Delta H_{\rm f}$ DOR, кДж/моль	T _f , K
ВисО	0.0063	64.7	20.7	2480
ВакО	0.0088	46.7	17.9	1540
ТСП	0.0753	18.2	15.5	610

Таблица 29 – Данные по растворимости асфальтенов в бензоле

Значения ΔH_f определялись методом оптимизации по полученным значениям растворимости асфальтена по уравнению 78. В качестве значения T_f использовались значения, полученные в результате регрессии. В качестве модели для расчета использовался классический UNIFAC (VLE) и модифицированный UNIFAC (DOR). Как можно заметить значения, полученные разными вариациями UNIFAC, значительно различаются. Основной вклад в это различие вносит различные значения параметров межгруппового взаимодействия. Это также происходить, может потому что модифицированная модель также оптимизирована по данным о растворимости, что приводит к повышению точности. Также важно отметить, что определение растворимости было осложненно низкой растворимостью асфальтенов, что может быть причиной больших погрешностей определения ΔH_{f} .

4.4.2 Расчет модельных трёхкомпонентных диаграмм стабильности и сравнение с экспериментом

Для построения линии метастабильности тройных диаграмм седиментационной устойчивости смесей нефтепродуктов использовалось алгоритм, приведенный в разделе 2.2.9. В качестве исходных данных выступали групповой состав используемых нефтепродуктов (таблица 27) и теплота, и температура плавления исследуемых асфальтенов (таблица 29). На первом этапе было решено сравнить качество диаграмм, получаемых при помощи классической и модифицированной модели UNIFAC. Расчеты производились при 100 °C согласно условиям из ISO 10307-2:2009.



Рисунок 24 – Диаграмма растворимости асфальтенов в смеси ГДФ-ЛГКК-ВисО построенная с использованием классической модели UNIFAC (a); Диаграмма седиментационной устойчивости смеси ГДФ-ЛГКК-ВисО построенная с использованием модифицированной модели UNIFAC (b)

На рисунке 24 представлены результаты расчета диаграмм стабильности для ВисО, полученные с использованием двух вариаций модели UNIFAC. Также для сравнения приведена диаграмма стабильности, полученная экспериментально, из нашей более ранней работы [223]. В случае использования classic UNIFAC с $\Delta H_f = 64.7 \text{ кДж/моль вся область}$ диаграммы оказывается нестабильной, поэтому данной кривой нет на диаграмме. При использовании модифицированной модели UNIFAC расчетная кривая растворимости хорошо описывает ход экспериментальной кривой во всей области расчета, однако имеется отклонение от экспериментальных значений. По этой причине была предпринята попытка повторного оптимизационного расчета ΔH_f по экспериментальным диаграммам устойчивости. В результате были получения значения 27.0 кДж/моль и 17.5 кДж/моль для классической и модифицированной модели UNIFAC соответственно. Диаграммы, построенные по этим значениям, также находятся на рисунке 24. При использовании классической модели UNIFAC не удалось достичь увеличения точности. Однако, в случае модифицированной модели UNIFAC получившаяся кривая начала полностью повторять ход экспериментальной. Особенно это заметно в области ГДФ-ВисО, где с увеличением содержания ВисО происходит сначала увеличение растворимости, а затем уменьшение.

Также, важно отметить, что при изменении ∆H_f для модифицированной модели UNIFAC форма кривой практически не изменилась, а изменилось только ее относительное положение на тройной диаграмме. Это позволяет сделать вывод о том, что основной вклад в форму линии метастабильности вносит групповой состав используемых нефтепродуктов.
Теплота плавления в данном случае отвечает за ее положение на диаграмме. Этот факт позволяет проводить оптимизацию параметра ΔH_f по небольшому набору экспериментальных данных. Например, можно использовать только данные о бинарных системах при построении тройных диаграмм.



Рисунок 25 – Диаграмма растворимости асфальтенов в смеси ГДФ-ЛГКК-ВакО и построенная с использованием modified UNIFAC

На рисунке 25 представлены диаграммы растворимости для смеси ГДФ-ЛГКК-ВакО и с использованием параметров ΔH_f полученных по растворимости в бензоле (ΔH_f = 17.9 кДж/моль), а также экспериментально определенные значения растворимости в бинарных системах ГДФ-ВакО и ЛГКК-ВакО. Как можно заметить при использовании ΔH_f полученной из растворимости в бензоле имеются существенные отклонения в расчетных значениях. Причем отклонения гораздо больше, чем были в системе ГДФ-ЛГКК-ВисО. Так как ранее было установлено, что возможно скорректировать положение кривой по нескольким экспериментальным точкам, была предпринята попытка скорректировать положение обеих кривых только по данным двух бинарных систем: ГДФ-остаток и ЛГКК-остаток. Для ВакО точки начала и конца линии метастабильности составили 0.23 в ГДФ и 0.05 в ЛГКК, оптимальное значение ΔH_f составляет 5.5 кДж/моль.

При расчете диаграммы ГДФ-ЛГКК-ТСП с полученным значением ΔH_f , установлено, что в данной системе асфальтены растворимы при любых соотношениях компонентов. Данный факт подтвержден экспериментально, поэтому данная диаграмма не представлена отдельно.



Рисунок 26 – Диаграмма растворимости асфальтенов в смеси ГДФ-ЛГКК-ВисО с линиями уровня содержания серы в образующейся смеси.

С 2020 года максимально допустимое содержание серы в топливе – 0.5 мас.% Содержание серы в топливе является аддитивной величиной. Таким образом, при известном компонентом составе топлива и содержании серы в компонентах возможен расчет содержания серы без проведения дополнительных экспериментов. На рисунке 26 представлена трехкомпонентная диаграмма стабильности остаточного судового топлива с нанесенными на нее расчетными значениями содержания серы. Область соответствующая стабильному низкосернистому остаточному судовому топливу обозначена светлооранжевым цветом и находится в верхней области диаграммы (относительно линии метастабильности). Таким образом, на основании полученной диаграммы возможно получение стабильного низкосернистого судового топлива, соответствующего по данным показателям требованиям ISO 8217:2017.

4.5 Изучение влияния параметров модели на стабильность топлива

При построении термодинамических моделей для исследователей представляет интерес не только описание физических явлений, но и влияние различных параметров модели на результат расчета. По этой причине было решено изучить влияние некоторых параметров нефтепродуктов на поведение линии устойчивости системы. В качестве референсной была выбрана система ГДФ-ЛГКК-ВисО по причине ее хорошей устойчивости при исходных параметрах нефтепродуктов.



Рисунок 27 – Влияние содержания ароматических соединений в ЛГКК на растворимость асфальтенов в смеси ГДФ-ЛГКК-ВисО

На рисунке 27 показаны гипотетические тройные диаграммы растворимости асфальтенов для гипотетической системы ГДФ-ЛГКК-ВисО при варьировании содержания ароматических соединений в ЛГКК от 30 до 80 мас.% Данная диаграмма позволяет оценить влияние состава одного из компонентов на форму и положение линии метастабильности. С увеличением содержания ароматических соединений в одном из компонентов стабильная область диаграммы увеличивается. Подобное поведение хорошо согласуется как экспериментальными, так и с теоретическими данными [224]. В диапазоне 60-80 мас.% положение кривой устойчивости меняется слабо, что хорошо видно из графика. Однако при насыщенных соединений последующем увеличении содержания растворимости асфальтенов в системе быстро снижается. При содержании ароматических соединений в гипотетическом ЛГКК равным 30 мас.% асфальтены полностью растворимы только в небольшая части диаграммы.

111



Рисунок 28 – Влияние соотношения Насыщенные(H)/Ароматические(Ар) в ВисО на растворимость асфальтенов в гипотетической смеси ГДФ-ЛГКК-ВисО

На рисунке 28 показаны тройные диаграммы растворимости асфальтенов гипотетической системы ГДФ-ЛГКК-ВисО при изменении содержания Насыщенные(S)/Ароматические(Ar) в ВисО. Изменение S/Ar происходило в диапазоне от 10/53 до 53/13. Содержание смол и асфальтенов оставалось неизменным и равнялось 10 и 27 соответственно. Как видно из диаграммы варьирование параметра S/Ar остаточного компонента слабо влияет на положение линии растворимости. Однако, изменение S/Ar в диапазоне 10/53-30/33 значительно влияет на форму линии. При низком содержании насыщенных соединений в ВисО появляется область растворимости при примерно равном соотношении ГДФ и ЛГКК (по 20 мас.% каждого). При увеличении S/Ar выше 30/33 основная область растворимости лежит в области повышенного содержания ЛГКК.



Рисунок 29 – Влияние содержания асфальтенов в ВисО на растворимость асфальтенов в гипотетической смеси ГДФ-ЛГКК-ВисО

На рисунке 29 показаны тройные диаграммы растворимости асфальтенов гипотетической системы ГДФ-ЛГКК-ВисО при изменении содержания асфальтенов в гипотетическом ВисО. Варьирование содержания асфальтенов происходило при сохранении соотношения насыщенных, ароматических и смолистых соединений в нефтепродукте. Основная потеря растворимости происходит при увеличении содержания асфальтенов от 10 до 20 мас.%. При последующем увеличении диаграмма уже не изменяется так резко, а происходит постепенное уменьшение устойчивой области в данной системе нефтепродуктов.

113



Рисунок 30 – Влияние содержания алифатического углерода в асфальтенах ВисО на растворимость асфальтенов в гипотетической смеси ГДФ-ЛГКК-ВисО

На рисунке 30 показаны тройные диаграммы устойчивости системы ГДФ-ЛГКК-ВисО при изменении содержания алифатического углерода в асфальтенах ВисО в диапазоне от 30 до 70 мас.%. При содержании 30 мас.% алифатического углерода в асфальтенах существует большая область седиментационной устойчивости ВисО в смеси ГДФ с ЛГКК. Растворимость асфальтена с таким содержанием алифатического углерода примерно одинаково как в ГДФ, так и в ЛГКК. При увеличении доли алифатического углерода до 40 мас. % значительно падает растворимость в ГД Φ , но увеличивается растворимость в чистом ЛГКК. При последующем увеличении доли алифатического углерода область растворимости на диаграмме постепенно уменьшается. Однако экспериментально установлено, что при удалении части алкильных групп асфальтенов снижается их седиментационная устойчивость, что не согласуется с полученными данными [225]. Важно отметить, что изучение количества Cal на устойчивость может иметь только качественный характер. Это обусловлено тем, что при изменении структуры асфальтена также будет меняться и его теплота плавления, которая тоже влияет на вид диаграммы растворимости. Однако, важным плюсом модели является сама возможность влияния на положение и формы кривой растворимости за счет изменения структурных параметров асфальтенов.

4.6 Выводы к главе 4

На основании полученных в данной главе результатов показано, что модель UNIFAC позволяет достоверно прогнозировать растворимость асфальтенов в тройных системах. При этом полученные модели хорошо согласуются с экспериментальными данными. К числу наиболее значимых выводов можно отнести:

• Совместное использование информации о молекулярных массах, элементном составе, а также данных ЯМР позволяет решением системы из 5 линейных уравнений рассчитать групповой состав асфальтенов в остаточных топливах. При этом групповой состав остальных SARA фракций можно рассчитать с использованием только данных о молекулярной массе и данных ЯМР без решения системы уравнений. Групповой состав дистиллятных компонентов определяется по данным GC-MS анализа;

• Основным параметром модели является теплота плавления асфальтена. Наилучшим путем определения теплоты плавления асфальтена является оптимизационный расчет по данным экспериментально построенных тройных диаграмм устойчивости. При этом было показано, что возможно использовать только данные бинарных систем. Значение теплоты плавления зависит от выбранной вариации модели UNIFAC, однако, наилучшие результаты получены при использовании модифицированной модели;

• В случае определения теплоты плавления асфальтенов по данным растворимости наблюдается значительное расхождение в расчетных диаграммах седиментационной устойчивости. Данный факт может быть связан с явлением гистерезиса растворимости асфальтенов;

• Температуру плавления возможно оценить по предложенной регрессионной формуле с использованием молекулярной массы и соотношения С/Н;

• Полученная модель позволяет оценивать влияние параметров и свойств сырья на форму и положение линии растворимости в тройных системах. При варьировании содержания ароматических соединений в ЛГКК, соотношения ароматических и насыщенных компонентов в остаточных нефтепродуктах, содержания асфальтенов в остаточных нефтепродуктах, содержания асфальтенов в остаточных нефтепродуктах, количества алифатического и ароматического углерода в молекуле асфальтенов изменение устойчивой области хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными данными;

• По сравнению с моделями осаждения асфальтенов, которые основаны на регулярных растворах [226–228], применение UNIFAC имеет несколько преимуществ. Вопервых, все параметры взаимодействия в системе уже являются встроенными в модель, и определяются только структурными особенностями используемых компонентов. Это позволяет учитывать влияние структуры компонентов на термодинамические свойства системы без дополнительных исследований. Во-вторых, для модифицированной модели UNIFAC температурные зависимости параметров взаимодействия также определены заранее на большом массиве экспериментальных данных, что значительно увеличивает диапазон работы модели;

• На основании полученной модели возможно прогнозирование стабильности остаточного судового топлива заданного состава, что позволяет значительно сократить количество экспериментов по поиску стабильных составов топлива. В случае создания базы данных свойств компонентов судовых топлив данный подход описания седиментационной стабильности может быть основой для процесса моделирования получения остаточных судовых топлив. В качестве основных параметров для базы данных могут выступать UNIFAC-составы нефтепродуктов, которые изменяются лишь в некотором диапазоне для каждого процесса нефтепереработки, а также теплоты плавления асфальтенов. При наличии подобных данных построение диаграмм седиментационной стабильности будет представлять собой рутинную операцию, не требующую дорого аналитического оборудования и большого количества анализов;

Результаты данной главы представлены в 3 работах [206,223,229].

Заключение

Диссертация представляет собой законченную научно- квалификационную работу, в которой предлагается новое решение актуальной научной задачи по разработке термодинамической модели седиментационной устойчивости многокомпонентных асфальтен-содержащих смесей.

К числу наиболее значимых результатов работы можно отнести следующие пункты:

1. Предложен вариант множественного внутреннего стандарта для экспериментального определения коэффициентов распределения компонентов нефтепродуктов на основе уже содержащихся в смеси простейших соединений. Данный метод призван уменьшить погрешности при определении коэффициентов распределения в многокомпонентных смесях углеводородов за счет уменьшения влияния наложения хроматографических пиков;

2. Были определены коэффициенты распределения для 21 индивидуального соединения и 23 групп алкилпроизводных соединений в системе гексан – ацетонитрил. Полученные значения коэффициентов распределения производных тиофена были использованы для расчета параметров межгруппового взаимодействия главных групп ацетонитрил – тиофен классической модели UNIFAC. На основании полученных значений было произведено сравнение различных вариаций модели UNIFAC и модели LSER для расчета коэффициентов распределения В системе гексан ацетонитрил. — Продемонстрирована возможность хромато – распределительного метода для идентификации полициклических и гетероатомных соединений нефтепродуктов;

3. Разработан метод расчета группового UNIFAC-состава компонентов остаточных судовых топлив по данным следующих физико-химических методов анализа: ЯМР, элементный, SARA, GC-MS, криоскопическое определение молекулярной массы. Полученные групповые составы использовались для расчета состава псевдокомпонентов используемых нефтепродуктов по SARA классификации: насыщенные, ароматические, смолы, асфальтены. Использование псевдокомпонентов позволило значительно упростить моделирование SLE равновесий в остаточных судовых топливах, содержащих асфальтены;

4. На основе UNIFAC-состава был разработан метод расчета тройных диаграмм растворимости асфальтенов в остаточных судовых топливах с использованием модифицированной модели UNIFAC. Основным оптимизационным параметров выступала теплота плавления асфальтенов, содержащихся в остаточных нефтепродуктах. Полученная модель позволяет оценивать влияние параметров и свойств сырья на форму и положение линии метастабильности в тройных системах. При варьировании содержания ароматических соединений в ароматическом компоненте, соотношения ароматических и насыщенных компонентов в остаточных нефтепродуктах, содержания асфальтенов в остаточных нефтепродуктах изменение устойчивой области хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Habu T. Volatile components of Rooibos tea (Aspalathus linearis) / T. Habu, R. A. Flath,
 T. R. Mon, J. F. Morton // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2002. – Vol. 33. – № 2.
 – P. 249-254.

2. Flath R. A. Volatile components of Acacia sp. blossoms / R. A. Flath, T. R. Mon, G. Lorenz // Journal of Agricultural and Food Chemistry. – 2002. – Vol. 31. – № 6. – P. 1167-1170.

3. Sutton P. A. Isolation of individual hydrocarbons from the unresolved complex hydrocarbon mixture of a biodegraded crude oil using preparative capillary gas chromatography / P. A. Sutton, C. A. Lewis, S. J. Rowland // Organic Geochemistry. -2005. - Vol. 36. - N $_{2}$ 6. - P. 963-970.

4. Gough M. A. Characterization of unresolved complex mixtures of hydrocarbons in petroleum / M. A. Gough, S. J. Rowland // Nature. – 1990. – Vol. 344. – №. 6267. – P. 648-650.

5. Blomberg J. Compehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) and its applicability to the characterization of complex (petrochemical) mixtures / J. Blomberg, P. J. Schoenmakers, J. Beens, R. Tijssen // Journal of High Resolution Chromatography. – 1997. – Vol. $20. - N_{\rm P} 10. - P. 539-544$.

6. Mühlen C. von. Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples / C. von Mühlen, C. A. Zini, E. B. Caramão, P. J. Marriott // Journal of Chromatography A. – 2006. – Vol. 1105. – № 1-2. – P. 39-50.

7. Beens J. Proper Tuning of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography (GC×GC) to Optimize the Separation of Complex Oil Fractions / J. Beens, J. Blomberg, P. J. Schoenmakers // Journal of High Resolution Chromatography. – 2000. – Vol. 23. – № 3. – P. 182-188.

8. Wise S. A. Chemically-bonded aminosilane stationary phase for the high-performance liquid chromatographic separation of polynuclear aromatic compounds / S. A. Wise, S. N. Chesler, H. S. Hertz // Analytical Chemistry. – 1977. – Vol. 49. – № 14. – P. 2306-2310.

9. Davies I. L. Automated Chemical Class Characterization of Kerosene and Diesel Fuels by On-Line Coupled Microbore HPLC/Capillary GC / I. L. Davies, K. D. Bartle, G. E. Andrews,
P. T. Williams // Journal of Chromatographic Science. – 1988. – Vol. 26. – № 3. – P. 125-130.

10. Ma X. Determination of sulfur compounds in non-polar fraction of vacuum gas oil / X.
Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida // Fuel. – 1997. – Vol. 76. – № 4. – P. 329-339.

11. Gröger T. A Vacuum Ultraviolet Absorption Array Spectrometer as a Selective Detector for Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography: Concept and First Results /

T. Gröger, B. Gruber, D. Harrison // Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 88. – № 6. – P. 3031-3039.

12. Hegazi A. H. Limitations to GC-MS Determination of Sulfur-Containing Polycyclic Aromatic Compounds in Geochemical, Petroleum, and Environmental Investigations / A. H. Hegazi, J. T. Andersson // Energy & Fuels. – 2007. – Vol. 21. – № 6. – P. 3375-3384.

13. Adam F. Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates. I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel / F. Adam, F. Bertoncini, V. Coupard // Journal of Chromatography A. – 2008. – Vol. 1186. – № 1-2. – P. 236-244.

14. Wang F. C. Y. GC x MS of diesel: A two-dimensional separation approach / F. C. Y. Wang, K. Qian, L. A. Green // Analytical Chemistry. – 2005. – Vol. 77. – № 9. – P. 2777-2785.

15. Sink C. W. Quantification of Compound Classes in Complex Mixtures and Fuels Using HPLC with Differential Refractive Index Detection / C. W. Sink, D. R. Hardy // Analytical Chemistry. $-1994. - Vol. 66. - N_{2} 8. - P. 1334-1338.$

16. Trisciani A. Characterization of fuel samples by on-line LC-GC with automatic grouptype separation of hydrocarbons / A. Trisciani, F. Munari // Journal of High Resolution Chromatography. – 1994. – Vol. 17. – \mathbb{N} 6. – P. 452-456.

17. Pál R. Detailed analysis of hydrocarbon groups in diesel range petroleum fractions with on-line coupled supercritical fluid chromatography-gas chromatography-mass spectrometry / R. Pál, M. Juhász, Á. Stumpf // Journal of Chromatography A. – 1998. – Vol. 819. – № 1-2. – P. 249-257.

18. Qian K. The coupling of supercritical fluid chromatography and field ionization timeof-flight high-resolution mass spectrometry for rapid and quantitative analysis of petroleum middle distillates / K. Qian, J. W. Diehl, G. J. Dechert, F. P. DiSanzo // European Journal of Mass Spectrometry. – 2004. – Vol. 10. – N_{2} 2 SPEC. ISS. – P. 187-196.

19. Thiébaut D. Separations of petroleum products involving supercritical fluid chromatography / D. Thiébaut // Journal of Chromatography A. – 2012. – Vol. 1252. – P. 177-188

20. Potgieter H. Hyphenation of supercritical fluid chromatography and two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry for group type separations / H. Potgieter, R. van der Westhuizen, E. Rohwer, D. Malan // Journal of Chromatography A. – 2013. – Vol. 1294. – P. 137-144.

21. M'Hamdi R. Packed Column SFC of Gas Oils Part I: Hydrocarbon Group Separation Using Pure Carbon Dioxide / R. M'Hamdi, D. Thiébaut, M. Caude // HRC Journal of High Resolution Chromatography. – 1997. – Vol. 20. – № 10. – P. 545-554.

22. Jacquot F. Biodegradation of the (aliphatic + aromatic) fraction of Oural crude oil. Biomarker identification using GC/MS SIM and GC/MS/MS / F. Jacquot, P. Doumenq, M. Guiliano // Talanta. – 1996. – Vol. 43. – N_{2} 3. – P. 319-330.

23. Garcia De Oteyza T. GC and GC-MS characterization of crude oil transformation in sediments and microbial mat samples after the 1991 oil spill in the Saudi Arabian Gulf coast / T. Garcia De Oteyza, J. O. Grimalt // Environmental Pollution. – 2006. – Vol. 139. – № 3. – P. 523-531.

24. Mao D. Resolving the unresolved complex mixture in motor oils using high-performance liquid chromatography followed by comprehensive two-dimensional gas chromatography / D. Mao, H. Van De Weghe, R. Lookman // Fuel. – 2009. – Vol. 88. – N_{2} 2. – P. 312-318.

25. Schug K. A. Vacuum ultraviolet detector for gas chromatography / K. A. Schug, I. Sawicki, D. D. Carlton // Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 86. – № 16. – P. 8329-8335.

26. Parastar H. Resolution and quantification of complex mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons in heavy fuel oil sample by means of GC \times GC-TOFMS combined to multivariate curve resolution / H. Parastar, J. R. Radović, M. Jalali-Heravi // Analytical Chemistry. – 2011. – Vol. 83. – No 24. – P. 9289-9297.

27. Dijkmans T. Comprehensive compositional analysis of sulfur and nitrogen containing compounds in shale oil using GC x GC - FID/SCD/NCD/TOF-MS / T. Dijkmans, M. R. Djokic, K. M. Van Geem, G. B. Marin // Fuel. – 2015. – Vol. 140. – P. 398-406.

28. Vozka P. How to obtain a detailed chemical composition for middle distillates via $GC \times GC$ -FID without the need of $GC \times GC$ -TOF/MS / P. Vozka, G. Kilaz // Fuel. – 2019. – Vol. 247. – No February. – P. 368-377.

29. Ventura G. T. Compound class oil fingerprinting techniques using comprehensive twodimensional gas chromatography (GC×GC) / G. T. Ventura, B. Raghuraman, R. K. Nelson // Organic Geochemistry. – 2010. – Vol. 41. – N_{2} 9. – P. 1026-1035.

30. Adahchour M. Recent developments in the application of comprehensive twodimensional gas chromatography / M. Adahchour, J. Beens, U. A. T. Brinkman // Journal of Chromatography A. – 2008. – Vol. 1186. – N_{P} 1-2. – P. 67-108.

31. Mondello L. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry: A review / L. Mondello, P. Q. Tranchida, P. Dugo, G. Dugo // Mass Spectrometry Reviews. – 2008. – Vol. 27. – № 2. – P. 101-124.

32. Amador-Muñoz O. Quantification in comprehensive two-dimensional gas chromatography and a model of quantification based on selected summed modulated peaks / O.

Amador-Muñoz, P. J. Marriott // Journal of Chromatography A. – 2008. – Vol. 1184. – № 1-2. – P. 323-340.

33. Pierce K. M. Recent advancements in comprehensive two-dimensional separations with chemometrics / K. M. Pierce, J. C. Hoggard, R. E. Mohler, R. E. Synovec // Journal of Chromatography A. – 2008. – Vol. 1184. – $N_{\rm P}$ 1-2. – P. 341-352.

34. Pierce K. M. A comprehensive two-dimensional retention time alignment algorithm to enhance chemometric analysis of comprehensive two-dimensional separation data / K. M. Pierce, L. F. Wood, B. W. Wright, R. E. Synovec // Analytical Chemistry. – 2005. – Vol. 77. – № 23. – P. 7735-7743.

35. Fraga C. G. Objective data alignment and chemometric analysis of comprehensive twodimensional separations with run-to-run peak shifting on both dimensions / C. G. Fraga, B. J. Prazen, R. E. Synovec // Analytical Chemistry. – 2001. – Vol. 73. – \mathbb{N} 24. – P. 5833-5840.

36. Mispelaar V. G. Van. Quantitative analysis of target components by comprehensive two-dimensional gas chromatography / V. G. Van Mispelaar, A. C. Tas, A. K. Smilde // Journal of Chromatography A. – 2003. – Vol. 1019. – N 1-2. – P. 15-29.

37. Vial J. Combination of dynamic time warping and multivariate analysis for the comparison of comprehensive two-dimensional gas chromatograms. Application to plant extracts / J. Vial, H. Noçairi, P. Sassiat // Journal of Chromatography A. – 2009. – Vol. 1216. – \mathbb{N} 14. – P. 2866-2872.

38. Isaacman-Vanwertz G. Characterization of Hydrocarbon Groups in Complex Mixtures Using Gas Chromatography with Unit-Mass Resolution Electron Ionization Mass Spectrometry / G. Isaacman-Vanwertz, X. Lu, E. Weiner // Analytical Chemistry. – 2020. – Vol. 92. – № 18. – P. 12481-12488.

39. Gessulat S. Prosit: proteome-wide prediction of peptide tandem mass spectra by deep learning / S. Gessulat, T. Schmidt, D. P. Zolg // Nature Methods. – 2019. – Vol. 16. – \mathbb{N} 6. – P. 509-518.

40. Mei M. Improved method for simultaneous determination of saturated and aromatic biomarkers, organosulfur compounds and diamondoids in crude oils by GC–MS/MS / M. Mei, K. K. (Adry) Bissada, T. B. Malloy // Organic Geochemistry. – 2018. – Vol. 116. – P. 35-50.

41. Hanley L. Light and molecular ions: The emergence of vacuum UV single-photon ionization in MS / L. Hanley, R. Zimmermann // Analytical Chemistry. – 2009. – Vol. 81. – № 11. – P. 4174-4182.

42. Boesl U. Multiphoton excitation and mass-selective ion detection for neutral and ion spectroscopy / U. Boesl // Journal of Physical Chemistry. – 1991. – Vol. 95. – № 8. – P. 2949-2962.

43. Bente M. Online laser desorption-multiphoton postionization mass spectrometry of individual aerosol particles: Molecular source indicators for particles emitted from different traffic-related and wood combustion sources / M. Bente, M. Sklorz, T. Streibel, R. Zimmermann // Analytical Chemistry. – 2008. – Vol. 80. – No 23. – P. 8991-9004.

44. Zimmermann R. Photo-ionisation mass spectrometry as detection method for gas chromatography. Optical selectivity and multidimensional comprehensive separations / R. Zimmermann, W. Welthagen, T. Gröger // Journal of Chromatography A. – 2008. – Vol. 1184. – $N_{\rm P}$ 1-2. – P. 296-308.

45. Isaacman G. Improved resolution of hydrocarbon structures and constitutional isomers in complex mixtures using gas chromatography-vacuum ultraviolet-mass spectrometry / G. Isaacman, K. R. Wilson, A. W. H. Chan // Analytical Chemistry. – 2012. – Vol. 84. – N_{2} 5. – P. 2335-2342.

46. Bowman M. C. Identification of Compounds by Extraction p-Values Using Gas Chromatography / M. C. Bowman, M. Beroza // Analytical Chemistry. – 1966. – Vol. 38. – № 11. – P. 1544-1549

47. Berezkin V.G., Pankov A.G., Loshchilova V.D. Combined partition-chromatographic methods // Chromatographia. -1976. - Vol. 9. № 10. - P. 490-496.

48. Gobas F. A. P. C. A Novel Method for Measuring Membrane-Water Partition Coefficients of Hydrophobic Organic Chemicals: Comparison with 1-Octanol–Water Partitioning / F. A. P. C. Gobas, J. M. Lahittete, G. Garofalo // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 1988. – Vol. 77. – N_{2} 3. – P. 265-272.

49. Meylan W. M. Improved Method for Estimating Bioconcentration/Bioaccumulation Factor From Octanol/Water Partition Coefficient / W. M. Meylan, P. H. Howard, R. S. Boethling // Environmental Toxicology and Chemistry. – 1999. – Vol. 18. – N_{2} 4. – P. 664.

50. Saraji M. Dispersive liquid-liquid microextraction of chloroacetic acids from water samples using a syringe-like glass extraction vessel / M. Saraji, F. Jamshidi, M. Mossaddegh, B. Farajmand // Microchemical Journal. – 2019. – Vol. 146. – № October 2018. – P. 914-921.

51. Inci I. LSER modeling of extraction of succinic acid by tridodecylamine dissolved in 2-octanone and 1-octanol / I. Inci, Y. S. Aşçi, H. Uslu // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2012. – Vol. 18. – № 1. – P. 152-159.

52. Datta D. Extraction of levulinic acid using tri-n-butyl phosphate and tri-n-octylamine in 1-octanol: Column design / D. Datta, M. E. Marti, H. Uslu, S. Kumar // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – Vol. 66. – P. 407-413.

53. Zhang P. P. Determination of phenols in environmental water samples by two-step liquid-phase microextraction coupled with high performance liquid chromatography / P. P. Zhang, Z. G. Shi, Y. Q. Feng // Talanta. – 2011. – Vol. 85. – № 5. – P. 2581-2586.

54. Sangster J. Octanol Water Partition Coefficients of Simple Organic Compounds / J. Sangster // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1989. – Vol. 18. – № 3. – P. 1111-1229.

55. Finizio A. Determination of n-octanol/water partition coefficient (Kow) of pesticide critical review and comparison of methods / A. Finizio, M. Vighi, D. Sandroni // Chemosphere. – 1997. – Vol. 34. – № 1. – P. 131-161.

56. Królikowski M. Separation of thiophene, or benzothiophene from model fuel using glycols. Liquid–liquid phase equilibria and oxidative desulfurization study / M. Królikowski, A. Lipińska // Fluid Phase Equilibria. – 2019. – Vol. 482. – P. 11-23.

57. Radwan G. M. Liquid-liquid equilibria for the extraction of aromatics from naphtha reformate by dimethylformamide/ethylene glycol mixed solvent / G. M. Radwan, S. A. Al-Muhtaseb, M. A. Fahim // Fluid Phase Equilibria. – 1997. – Vol. 129. – № 1-2. – P. 175-186.

58. Dai F. Liquid-liquid equilibria for the extraction of phenols from alkane using ethylene glycol / F. Dai, K. Xin, Y. Song // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 419. – P. 50-56.

59. Dai F. Liquid-liquid equilibria for toluene/heptane + phenol/cresols + ethylene glycol system / F. Dai, G. He, K. Xin // Journal of Chemical Thermodynamics. – 2017. – Vol. 115. – P. 91-97.

60. Lima F. Towards a sulfur clean fuel: Deep extraction of thiophene and dibenzothiophene using polyethylene glycol-based deep eutectic solvents / F. Lima, J. Gouvenaux, L. C. Branco // Fuel. – 2018. – Vol. 234. – P. 414-421.

61. Заяц М. Ф. Хромато-Распределительный Метод Идентификации Пестицидов В Их Смесях И Сельскохозяйственной Продукции / М. Ф. Заяц, С. М. Лещев // Журнал Аналитической Химии. – 2018. – № 5. – Р. 377-388.

62. Isidorov V. A. Group identification of essential oils components using partition coefficients in a hexane-acetonitrile system / V. A. Isidorov, I. G. Zenkevich, E. N. Dubis // Journal of Chromatography A. – 1998. – Vol. 814. – N_{2} 1-2. – P. 253-260.

63. Isidorov V. A. Partition coefficients of alkyl aromatic hydrocarbons and esters in a hexane-acetonitrile system / V. A. Isidorov, U. Krajewska, E. N. Dubis, M. A. Jdanova // Journal of Chromatography A. – 2001. – Vol. 923. – № 1-2. – P. 127-136.

64. Isidorov V. A. GC identification of organic compounds based on partition coefficients of their TMS derivatives in a hexane-acetonitrile system and retention indices / V. A. Isidorov, U. Kotowska, V. T. Vinogorova // Analytical Sciences. – 2005. – Vol. 21. – № 12. – P. 1483-1489

65. Кушакова А. Определение компонентного состава эфирных масел борщевиков Негасleum с использованием хроматораспределительногот метода / А. Кушакова, К. Ткаченко, И. Зенкевич // Химия Растительного Сырья. – 2010. – № 4. – Р. 111-114.

66. Poole C. F. Partition constant database for totally organic biphasic systems / C. F. Poole // Journal of Chromatography A. – 2017. – Vol. 1527. – P. 18-32.

67. Abraham M. H. Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes / M. H. Abraham // Chemical Society Reviews. – 1993. – Vol. 22. – № 2. – P. 73.

68. Platts J. A. Estimation of molecular linear free energy relation descriptors using a group contribution approach / J. A. Platts, D. Butina, M. H. Abraham, A. Hersey // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 1999. – Vol. 39. – N_{2} 5. – P. 835-845.

69. Platts J. A. Estimation of Molecular Linear Free Energy Relationship Descriptors by a Group Contribution Approach. 2. Prediction of Partition Coefficients / J. A. Platts, M. H. Abraham, D. Butina, A. Hersey // Journal of Chemical Information and Computer Sciences. – 2000. – Vol. 40. – № 1. – P. 71-80.

70. Поваров В. Г., Жданова М. А., Исидоров В. А. Расчет коэффициентов распределения органических соединений в системе гексан-ацетонитрил с использованием групповой модели растворов UNIFAC // Вестник СПбГУ. Серия 4. Физика. Химия. 2003. №4 (28).

71. Stratiev D. Challenges in characterization of residual oils. A review / D. Stratiev, I. Shishkova, I. Tankov, A. Pavlova // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – Vol. 178. – P. 227-250.

72. Gauthier T. Studies on the evolution of asphaltene structure during hydroconversion of petroleum residues / T. Gauthier, P. Danial-Fortain, I. Merdrignac // Catalysis Today. – 2008. – Vol. 130. – № 2-4. – P. 429-438.

73. Calemma V. Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins / V. Calemma, P. Iwanski, M. Nali // Energy and Fuels. – 1995. – Vol. 9. – № 2. – P. 225-230.

74. George G. N. Sulfur K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy of Petroleum Asphaltenes and Model Compounds / G. N. George, M. L. Gorbaty // Journal of the American Chemical Society. – 1989. – Vol. 111. – N_{2} 9. – P. 3182-3186.

75. Waldo G. S. Determination of the chemical environment of sulphur in petroleum asphaltenes by X-ray absorption spectroscopy / G. S. Waldo, O. C. Mullins, J. E. Penner-Hahn, S. P. Cramer // Fuel. – 1992. – Vol. 71. – N_{0} 1. – P. 53-57.

76. Kelemen S. R. Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals. 1. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach / S. R. Kelemen, G. N. George, M. L. Gorbaty. // Fuel. – 1990. – Vol. 69. – № 8. – P. 939-944.

77. Mitra-Kirtley S. Determination of the Nitrogen Chemical Structures in Petroleum Asphaltenes Using XANES Spectroscopy / S. Mitra-Kirtley, O. C. Mullins, S. Mitra // Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Vol. 115. – N_{2} 1. – P. 252-258.

78. Pollack S. S. Structural Studies of Asphaltics by X-Ray Small Angle Scattering / S. S. Pollack, T. F. Yen. // Analytical Chemistry. – 1970. – Vol. 42. – № 6. – P. 623-629.

79. Sheu E. Y. Polydispersity analysis of scattering data from self-assembled systems / E.
Y. Sheu. // Physical Review A. – 1992. – Vol. 45. – № 4. – P. 2428-2438.

80. Ravey J. C. Asphaltene macrostructure by small angle neutron scattering / J. C. Ravey,
G. Ducouret, D. Espinat. // Fuel. – 1988. – Vol. 67. – № 11. – P. 1560-1567.

81. Anisimov M. A. Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon correlation spectroscopy / M. A. Anisimov, I. K. Yudin, V. Nikitin // Journal of Physical Chemistry. – 1995. – Vol. 99. – № 23. – P. 9576-9580.

82. Andersen S. I. Observations on the critical micelle concentration of asphaltenes / S. I.
Andersen, J. G. Speight // Fuel. – 1993. – Vol. 72. – № 9. – P. 1343-1344.

83. Sheu E. Y. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents / E. Y. Sheu,
M. M. de Tar, D. A. Storm, S. J. DeCanio // Fuel. – 1992. – Vol. 71. – № 3. – P. 299-302.

84. Speight J. G. SOLVENT EFFECTS IN THE MOLECULAR WEIGHTS OF PETROLEUM ASPHALTENES. / J. G. Speight. // American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints. – 1981. – Vol. 26. – № 4. – P. 825-883.

85. Baltus R. E. Comparison of g.p.c. elution characteristics and diffusion coefficients of asphaltenes / R. E. Baltus, J. L. Andersen. // Fuel. – 1984. – Vol. 63. – № 4. – P. 530-535.

86. Acevedo S. Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes / S. Acevedo, G. Escobar, M. A. Ranaudo, A. Rizzo // Fuel. – 1998. – Vol. 77. – N_{2} 8. – P. 853-858.

87. Boduszynski M. M. Composition of Heavy Petroleums. 2. Molecular Characterization / M. M. Boduszynski // Energy and Fuels. – 1988. – Vol. 2. – № 5. – P. 597-613.

88. Miller J. T. Subfractionation and characterization of mayan asphaltene / J. T. Miller, R.
B. Fisher, P. Thiyagarajan // Energy and Fuels. – 1998. – Vol. 12. – № 6. – P. 1290-1298.

89. Ralston C. Y. Small population of one to three fused-aromatic ring moieties in asphaltenes / C. Y. Ralston, S. Mitra-Kirtley, O. C. Mullins // Energy and Fuels. – 1996. – Vol. $10. - N_{\text{P}} 3. - P. 623-630.$

90. Zajac G. W. Molecular imaging of petroleum asphaltenes by scanning tunneling microscopy: Verification of structure from 13C and proton nuclear magnetic resonance data / G. W. Zajac, N. K. Sethi, J. T. Joseph // Scanning Microscopy. – 1994. – Vol. 8. – № 3. – P. 463-470.

91. Vedachalam S. Review on impacts of low sulfur regulations on marine fuels and compliance options / S. Vedachalam, N. Baquerizo, A. K. Dalai // Fuel. – 2022. – Vol. 310. – P. 122243.

92. Zincir B. Investigation of environmental, operational and economic performance of methanol partially premixed combustion at slow speed operation of a marine engine / B. Zincir, C. Deniz, M. Tunér // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Vol. 235. – P. 1006-1019.

93. Vráblík A. Rapid Models for Predicting the Low-Temperature Behavior of Diesel / A.
Vráblík, R. Velvarská, K. Štěpánek // Chemical Engineering & Technology. – 2019. – Vol. 42. – № 4. – P. 735-743.

94. Sultanbekov R. Research of the Influence of Marine Residual Fuel Composition on Sedimentation Due to Incompatibility / R. Sultanbekov, S. Islamov, D. Mardashov // Journal of Marine Science and Engineering. $-2021. - Vol. 9. - N \ge 10. - P. 1067.$

95. Stratiev D. Challenges in characterization of residual oils. A review / D. Stratiev, I. Shishkova, I. Tankov, A. Pavlova // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – Vol. 178. – P. 227-250.

96. Wang L.-T. Visbreaking of heavy oil with high metal and asphaltene content / L.-T.
Wang, Y.-Y. Hu, L.-H. Wang // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2021. – Vol. 159.
– P. 105336.

97. Didmanidze O. Mathematical model of the liquefied methane phase transition in the cryogenic tank of a vehicle / O. Didmanidze, A. Afanasev, R. Khakimov // Journal of Mining Institute. – 2020. – Vol. 243. – P. 337.

98. Zhang Y. Mechanisms of Asphaltene Aggregation: Puzzles and a New Hypothesis / Y.
Zhang, M. Siskin, M. R. Gray // Energy & Fuels. – 2020. – Vol. 34. – № 8. – P. 9094-9107.

99. Vatti A. K. Asphaltene Aggregation in Aqueous Solution Using Different Water Models: A Classical Molecular Dynamics Study / A. K. Vatti, A. Caratsch, S. Sarkar // ACS Omega. – 2020. – Vol. 5. – № 27. – P. 16530-16536.

100. Li H. Quantitative Molecular Composition of Heavy Petroleum Fractions: A Case Study of Fluid Catalytic Cracking Decant Oil / H. Li, Y. Zhang, C. Xu // Energy & Fuels. – 2020. – Vol. 34. – № 5. – P. 5307-5316.

101. Jiguang L. The solubility of asphaltene in organic solvents and its relation to the molecular structure / L. Jiguang, G. Xin, S. Haiping // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Vol. 327. – P. 114826.

102. Nguele R. Influence of asphaltene structural parameters on solubility / R. Nguele, A. B. Mbouopda Poupi, G. A. M. Anombogo // Fuel. – 2022. – Vol. 311. – P. 122559.

103. Bambinek K. Compatibility of Crude Oil Blends—Processing Issues Related to Asphaltene Precipitation, Methods of Instability Prediction—A Review / K. Bambinek, A. Przyjazny, G. Boczkaj // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2023. – Vol. 62. – № 1. – P. 2-15.

104. Guzmán R. Methods for determining asphaltene stability in crude oils / R. Guzmán,
J. Ancheyta, F. Trejo, S. Rodríguez // Fuel. – 2017. – Vol. 188. – P. 530-543.

105. Rodriguez S. Regular solution based approach to modeling asphaltene precipitation from native and reacted oils: Part 3, visbroken oils / S. Rodriguez, E. N. Baydak, F. F. Schoeggl // Fuel. – 2019. – Vol. 257. – P. 116079.

106. Rogel E. Effect of precipitation time and solvent power on asphaltene characteristics / E. Rogel, M. Moir // Fuel. – 2017. – Vol. 208. – P. 271-280.

107. Stratiev D. Reactivity and stability of vacuum residual oils in their thermal conversion / D. Stratiev, I. Shishkova, R. Dinkov // Fuel. – 2014. – Vol. 123. – P. 133-142.

108. Pfeiffer J. Ph. Asphaltic Bitumen as Colloid System. / J. Ph. Pfeiffer, R. N. J. Saal // The Journal of Physical Chemistry. – 1940. – Vol. 44. – № 2. – P. 139-149.

109. Mansoori G. A. Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions / G. A. Mansoori // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 1997. – Vol. 17. – № 1-2. – P. 101-111.

110. Leontaritis K. J. Asphaltene deposition: a survey of field experiences and research approaches / K. J. Leontaritis, G. Ali Mansoori // Journal of Petroleum Science and Engineering. $-1988. - Vol. 1. - N_{\odot} 3. - P. 229-239.$

111. Victorov A. I. Thermodynamic micellizatin model of asphaltene precipitation from petroleum fluids / A. I. Victorov, A. Firoozabadi // AIChE Journal. – 1996. – Vol. 42. – № 6. – P. 1753-1764.

112. Pan H. Thermodynamic micellization model for asphaltene precipitation inhibition /
H. Pan, A. Firoozabadi // AIChE Journal. – 2000. – Vol. 46. – № 2. – P. 416-426.

113. Stark J. L. Crude Oil Blending Effects on Asphaltene Stability in Refinery Fouling /
J. L. Stark, S. Asomaning. // Petroleum Science and Technology. – 2003. – Vol. 21. – № 3-4. – P. 569-579.

114. Ashoori S. The relationship between SARA fractions and crude oil stability / S.
Ashoori, M. Sharifi, M. Masoumi, M. Mohammad Salehi // Egyptian Journal of Petroleum. – 2017.
– Vol. 26. – № 1. – P. 209-213.

115. Likhatsky V. V. New Colloidal Stability Index for Crude Oils Based on Polarity of Crude Oil Components / V. V. Likhatsky, R. Z. Syunyaev // Energy and Fuels. – 2010. – Vol. 24.
– № 12. – P. 6483-6488.

116. Stankiewicz A. B. Prediction of asphaltene deposition risk in E&P operations // American Institute of Chemical Engineers. – 2002.

117. Sulaimon A. A. New correlations and deposition envelopes for predicting asphaltene stability in crude oils / A. A. Sulaimon, J. K. M. de Castro, S. Vatsa // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2020. – Vol. 190. – P. 106782.

118. Tojima M. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil / M. Tojima, S. Suhara, M. Imamura, A. Furuta // Catalysis Today. – 1998. – Vol. 43. – № 3-4. – P. 347-351.

119. Flory P. J. Thermodynamics of High Polymer Solutions / P. J. Flory // The Journal of Chemical Physics. $-1941. - Vol. 9. - N \ge 8. - P. 660-660.$

120. Huggins M. L. Solutions of Long Chain Compounds / M. L. Huggins // The Journal of Chemical Physics. $-1941. - Vol. 9. - N \le 5. - P. 440-440.$

121. Scatchard G. NON-ELECTROLYTE SOLUTIONS / G. Scatchard, J. H. Hildebrand // Journal of the American Chemical Society. – 1934. – Vol. 56. – № 4. – P. 995-996.

122. Scott R. L. The Thermodynamics of High-Polymer Solutions: I. The Free Energy of Mixing of Solvents and Polymers of Heterogeneous Distribution / R. L. Scott, M. Magat // The Journal of Chemical Physics. – 1945. – Vol. 13. – N_{2} 5. – P. 172-177.

123. Mitchell D. L. The solubility of asphaltenes in hydrocarbon solvents / D. L. Mitchell,
J. G. Speight // Fuel. – 1973. – Vol. 52. – № 2. – P. 149-152.

124. Koenhen D. M. The determination of solubility parameters of solvents and polymers by means of correlations with other physical quantities / D. M. Koenhen, C. A. Smolders // Journal of Applied Polymer Science. – 1975. – Vol. 19. – N_{0} 4. – P. 1163-1179.

125. Shaw M. T. Studies of polymer–polymer solubility using a two-dimensional solubility parameter approach / M. T. Shaw // Journal of Applied Polymer Science. – 1974. – Vol. 18. – \mathbb{N} 2. – P. 449-472.

126. Venkatram S. Critical Assessment of the Hildebrand and Hansen Solubility Parameters for Polymers / S. Venkatram, C. Kim, A. Chandrasekaran, R. Ramprasad // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2019.

127. Dehaghani Y. H. Modeling of precipitation considering multi-component form of Asphaltene using a solid solution framework / Y. H. Dehaghani, H. Ahmadinezhad, F. Feyzi, M. Assareh // Fuel. – 2020. – Vol. 263. – P. 116766.

128. Andersen S. I. Hysteresis in preciptation and dissolution of petroleum asphaltenes / S.
I. Andersen // Fuel Science and Technology International. – 1992. – Vol. 10. – № 10. – P. 1743-1749.

129. Pedersen K. S. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling / K. S. Pedersen, P. Skovborg, H. P. Rønningsen // Energy and Fuels. – 1991. – Vol. 5. – N_{2} 6. – P. 924-932.

130. Griffith M. Controlling Compatibility of Residual Fuel Oils / M. Griffith, C. Siegmund // Marine Fuels – 1985.

131. Browarzik D. Asphaltene flocculation in crude oil systems / D. Browarzik, H. Laux,
I. Rahimian // Fluid Phase Equilibria. – 1999. – Vol. 154. – № 2. – P. 285-300.

132. Mannistu K. D. Solubility Modeling of Asphaltenes in Organic Solvents / K. D.
Mannistu, H. W. Yarranton, J. H. Masliyah // Energy and Fuels. – 1997. – Vol. 11. – № 3. – P.
615-620.

133. Hirschberg A. Influence of Temperature and Pressure on Asphaltene Flocculation /
A. Hirschberg, L. N. J. deJong, B. A. Schipper, J. G. Meijer // Society of Petroleum Engineers
Journal. – 1984. – Vol. 24. – № 03. – P. 283-293.

134. Pazuki G. R. A modified Flory-Huggins model for prediction of asphaltenes precipitation in crude oil / G. R. Pazuki, M. Nikookar // Fuel. – 2006. – Vol. 85. – № 7-8. – P. 1083-1086.

135. Nourbakhsh H. Prediction of asphaltene precipitation by the extended Flory–Huggins model using the modified Esmaeilzadeh–Roshanfekr equation of state / H. Nourbakhsh, M. Yazdizadeh, F. Esmaeilzadeh // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2011. – Vol. 80. – $N_{\rm D}$ 1. – P. 61-68.

136. Chen L. Applicability of simple asphaltene thermodynamics for asphaltene gradients in oilfield reservoirs: The Flory-Huggins-Zuo Equation of State with the Yen-Mullins model / L. Chen, J. Meyer, T. Campbell // Fuel. – 2018. – Vol. 221. – P. 216-232.

137. Zuo J. Y. Advances in the Flory–Huggins–Zuo Equation of State for Asphaltene Gradients and Formation Evaluation / J. Y. Zuo, O. C. Mullins, D. Freed // Energy and Fuels. – 2012. – Vol. 27. – № 4. – P. 1722-1735.

138. Funk E. W. Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures: Aromatic-Saturated Hydrocarbon Systems / E. W. Funk, J. M. Prausnitz // Industrial & Engineering Chemistry. – 1970.
– Vol. 62. – № 9. – P. 8-15.

139. Kawanaka S. Organic Deposition From Reservoir Fluids: A Thermodynamic Predictive Technique / S. Kawanaka, S. J. Park, G. A. Mansoori // SPE Reservoir Engineering. – 1991. – Vol. 6. – № 02. – P. 185-192.

140. Gmehling J. G. Solid-Liquid Equilibria Using UNIFAC / J. G. Gmehling, T. F. Anderson, J. M. Prausnitz // Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals. – 1978. – Vol. $17. - N_{\text{P}} 4. - P. 269-273.$

141. Pedersen K. S. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling / K. S. Pedersen, P. Skovborg, H. P. RØnningsen // Energy and Fuels. – 1991. – Vol. 5.
– № 6. – P. 924-932.

142. Lira-Galeana C. Chapter 21 Wax Precipitation from Petroleum Fluids: A Review / C.
Lira-Galeana, A. Hammami // Developments in Petroleum Science. – 2000. – Vol. 40. – № PART
B. – P. 557-608.

143. Lira-Galeana C. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures / C. Lira-Galeana, A. Firoozabadi, J. M. Prausnitz // AIChE Journal. – 1996. – Vol. 42. – № 1. – P. 239-248.

144. Wilson G. M. Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing / G. M. Wilson // Journal of the American Chemical Society. -1964. -Vol. 86. $- N_{\odot} 2$. -P. 127-130.

145. Renon H. Estimation of Parameters for the NRTL Equation for Excess Gibbs Energies of Strongly Nonideal Liquid Mixtures / H. Renon, J. M. Prausnitz // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1969. – Vol. 8. – № 3. – P. 413-419.

146. Hradetzky G. Phase equilibria in binary and higher systems methanol + hydrocarbon(s): Part I. Experimental determination of liquid-liquid equilibrium data and their representation using the NRTL equation / G. Hradetzky, D. A. Lempe // Fluid Phase Equilibria. – 1991. – Vol. 69. – \mathbb{N} C. – P. 285-301.

147. Simoni L. D. Modeling Liquid–Liquid Equilibrium of Ionic Liquid Systems with NRTL, Electrolyte-NRTL, and UNIQUAC / L. D. Simoni, Y. Lin, J. F. Brennecke, M. A. Stadtherr // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2007. – Vol. 47. – N_{2} 1. – P. 256-272.

148. Pienaar C. Vapor-liquid-liquid equilibria measurements for the dehydration of ethanol, isopropanol, and n-propanol via azeotropic distillation using DIPE and isooctane as entrainers / C. Pienaar, C. E. Schwarz, J. H. Knoetze, A. J. Burger // Journal of Chemical and Engineering Data. -2013. -Vol. 58. -N 3. -P. 537-550.

149. Marcilla A. Simultaneous VLLE data correlation for ternary systems: Modification of the NRTL equation for improved calculations / A. Marcilla, M. M. Olaya, J. A. Reyes-Labarta // Fluid Phase Equilibria. – 2016. – Vol. 426. – P. 47-55.

150. Anderson T. F. Application of the UNIQUAC Equation to Calculation of Multicomponent Phase Equilibria. 1. Vapor-Liquid Equilibria / T. F. Anderson, J. M. Prausnitz //

Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1978. – Vol. 17. – № 4. – P. 552-561.

151. Kim K. Y. Fits of Scaling and UNIQUAC Equations to Liquid–Liquid Equilibrium (LLE) Phase Compositions of the Binary Amphiphile 2-Butoxyethanol (1) + Water (2) Measured by the Phase Volume Method / K. Y. Kim, K. H. Lim // Journal of Chemical and Engineering Data. $-2001. - Vol. 46. - N_{2} 4. - P. 967-973.$

152. Ghanadzadeh H. LLE of ternary mixtures of water/acetone/2-ethyl-1-hexanol at different temperatures / H. Ghanadzadeh, A. Ghanadzadeh, M. Alitavoli // Fluid Phase Equilibria. – 2004. – Vol. 219. – № 2. – P. 165-169.

153. Морачевский, А.Г. Термодинамика равновесия жидкость - пар / А. Г. Морачевский, Н. А. Смирнова, Е. М. Пиотровская и др.; под ред. А. Г. Морачевского. - Л.: Химия, 1989. – 344 с.

154. Gao Y. L. Thermodynamics of ammonium sulfate—polyethylene glycol aqueous two-phase systems. Part1. Experiment and correlation using extended uniquac equation / Y. L. Gao, Q. H. Peng, Z. C. Li, Y. G. Li // Fluid Phase Equilibria. – 1991. – Vol. 63. – № 1-2. – P. 157-171.

155. Amirsoleymani A. Phase equilibria of binary and ternary polymer solutions using modified UNIQUAC-based local composition model / A. Amirsoleymani, H. Bakhshi, S. R. Shabanian, K. Movagharnejad // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2020. – Vol. 142. – $N_{\rm P}$ 4. – P. 1493-1510.

156. Lai C. H. Group Contribution Methods for Predicting Polymer-Polymer Miscibility from Heats of Mixing of Liquids. 1. Comparison of the Modified Guggenheim Quasi-Chemical (MGQ) and UNIQUAC Models / C. H. Lai, D. R. Paul, J. W. Barlow // Macromolecules. – 1988. – Vol. 21. – № 8. – P. 2492-2502.

157. Demirel Y. Simultaneous representation of excess enthalpy and vapor—liquid equilibrium data by the NRTL and UNIQUAC models / Y. Demirel, H. Gecegörmez // Fluid Phase Equilibria. – 1991. – Vol. 65. – № C. – P. 111-133.

158. Demirel Y. Simultaneous correlation of excess gibbs energy and enthalpy of mixing by the UNIQUAC Equation / Y. Demirel, H. Gecegörmez // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1989. – Vol. 67. – N_{2} 3. – P. 455-461.

159. Nagata I. The UNIQUAC associated-solution model. Excess enthalpies of mixtures of hydrocarbons with alcohol / I. Nagata, K. Inaguma // Thermochimica Acta. – 1986. – Vol. 97. – N_{\odot} C. – P. 51-60.

160. Demirel Y. Calculation of infinite dilution activity coefficients by the NRTL and UNIQUAC models / Y. Demirel // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 1990. – Vol. $68. - N_{\text{P}} 4. - P. 697-701.$

161. Zhao H. Thermodynamic Investigation of 1,3,5-Trioxane, Methyl Acrylate, Methyl Acetate, and Water Mixtures, in Terms of NRTL and UNIQUAC Models / H. Zhao, J. Li, L. Wang // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2019. – Vol. 58. – № 39. – P. 18378-18386.

162. Žilnik L. F. Solubility of sodium diclofenac in different solvents / L. F. Žilnik, A. Jazbinšek, A. Hvala // Fluid Phase Equilibria. – 2007. – Vol. 261. – № 1-2. – P. 140-145.

163. Coutinho J. A. P. Predictive UNIQUAC: A New Model for the Description of Multiphase Solid–Liquid Equilibria in Complex Hydrocarbon Mixtures / J. A. P. Coutinho // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1998. – Vol. 37. – № 12. – P. 4870-4875.

164. Coutinho J. A. P. Predictive local composition models: NRTL and UNIQUAC and their application to model solid–liquid equilibrium of n-alkanes / J. A. P. Coutinho // Fluid Phase Equilibria. – 1999. – Vols. 158-160. – P. 447-457.

165. Macedo E. A. Thermodynamics of Ternary Mixtures Containing Sugars. SLE of d-Fructose in Pure and Mixed Solvents. Comparison between Modified UNIQUAC and Modified UNIFAC / E. A. Macedo, A. M. Peres // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2001. – Vol. 40. – № 21. – P. 4633-4640.

166. Kojima K., Tochigi K. Prediction of vapor-liquid equilibria by the ASOG method. – Elsevier Scientific Pub. Co., –1979.

167. Fredenslund A. Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures / A. Fredenslund, R. L. Jones, J. M. Prausnitz // AIChE Journal. – 1975. – Vol. 21. – № 6. – P. 1086-1099.

168. Bondi A. Van der waals volumes and radii / A. Bondi // Journal of Physical Chemistry.
- 1964. - Vol. 68. - № 3. - P. 441-451.

169. Parameters of the Original UNIFAC Model : сайт. URL: http://www.ddbst.com/published-parameters-unifac.html (дата обращение 12.09.2023).

170. Bastos J. C. Infinite Dilution Activity Coefficients Predicted by UNIFAC Group Contribution / J. C. Bastos, M. E. Soares, A. G. Medina // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1988. – Vol. 27. – № 7. – P. 1269-1277.

171. Magnussen T. Unifac Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria / T. Magnussen, P. Rasmussen, A. Fredenslund // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1981. – Vol. 20. – № 2. – P. 331-339.

172. Weidlich U. A modified UNIFAC model. 1. Prediction of VLE, hE, and .gamma.infin. / U. Weidlich, J. Gmehling // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 1987.
– Vol. 26. – № 7. – P. 1372-1381.

173. Published parameters for modified UNIFAC (Dortmund) : сайт. URL: http://www.ddbst.com/PublishedParametersUNIFACDO.html (дата обращения: 12.09.2023).

174. Nebig S. Prediction of phase equilibria and excess properties for systems with ionic liquids using modified UNIFAC: Typical results and present status of the modified UNIFAC matrix for ionic liquids / S. Nebig, J. Gmehling // Fluid Phase Equilibria. $-2011. - Vol. 302. - N \ge 1-2. - P. 220-225.$

175. Constantinescu D. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): Revision and extension 6 / D. Constantinescu, J. Gmehling // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2016. – Vol. 61. – N_{2} 8. – P. 2738-2748.

176. Weidlich U. A Modified UNIFAC Model. 1. Prediction of VLE, hE, and $3\infty / U$. Weidlich, J. Gmehling // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1987. – Vol. 26. – No 7. – P. 1372-1381.

177. Derawi S. O. Application of Group Contribution Models to the Calculation of the Octanol–Water Partition Coefficient / S. O. Derawi, G. M. Kontogeorgis, E. H. Stenby // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2000. – Vol. 40. – N_{2} 1. – P. 434-443.

178. Liaw H. J. Prediction of miscible mixtures flash-point from UNIFAC group contribution methods / H. J. Liaw, V. Gerbaud, Y. H. Li // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – Vol. 300. – № 1-2. – P. 70-82.

179. Rafati A. A. Application of the UNIFAC model for prediction of surface tension and thickness of the surface layer in the binary mixtures / A. A. Rafati, A. Bagheri, A. R. Khanchi // Journal of Colloid and Interface Science. $-2011. - Vol. 355. - N \ge 1. - P. 252-258.$

180. Mousavi N. S. Predicting the surface tension of mixtures of fatty acid ethyl esters and biodiesel fuels using UNIFAC activity coefficients / N. S. Mousavi, A. Romero-Martínez, L. F. Ramírez-Verduzco // Fluid Phase Equilibria. – 2020. – Vol. 507.

181. Liu C. Characterization of vacuum residues by adsorption chromatography and 1H-NMR spectroscopy / C. Liu, G. Que, Y. Chen, W. Liang // Fuel Science and Technology International. – 1988. – Vol. 6. – \mathbb{N} 4. – P. 449-469.

182. Kharko P. Bottom Sediments in a River under Acid and Alkaline Wastewater Discharge / P. Kharko, V. Matveeva // Ecological Engineering & Environmental Technology. – 2021. – Vol. 22. – № 3. – P. 35-41.

183. Povarov V. G. Quantitative Determination of Trace Heavy Metals and Selected Rock-Forming Elements in Porous Carbon Materials by the X-ray Fluorescence Method / V. G. Povarov, T. N. Kopylova, M. A. Sinyakova, V. A. Rudko // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – № 38. – P. 24595-24601.

184. Durand J. P. Direct and automatic capillary GC analysis for molecular weight determination and distribution in crude oils and condensates up to C20 / J. P. Durand, A. Fafet, A. Barreau // Journal of High Resolution Chromatography. – 1989. – Vol. 12. – N_{2} 4. – P. 230-233.

185. AlHumaidan F. S. NMR Characterization of Asphaltene Derived from Residual Oils and Their Thermal Decomposition / F. S. AlHumaidan, A. Hauser, M. S. Rana, H. M. S. Lababidi // Energy and Fuels. -2017. - Vol. 31. - N = 4. - P. 3812-3820.

186. Efimov, Ignaty. Pytherm: An open-source scientific tool for thermodynamic modeling// Zenodo. – [Geneva], 2023. – 1 May. – DOI: 10.5281/zenodo.7883040.

187. Caswell T. A. matplotlib/matplotlib: REL: v3.7.1 / T. A. Caswell, A. Lee, E. S. de Andrade – 2023. – URL: https://zenodo.org/record/7697899 (дата обращения: 12.09.2023)

188. Virtanen P. SciPy 1.0: fundamental algorithms for scientific computing in Python / P. Virtanen, R. Gommers, T. E. Oliphant [et al.] // Nature Methods. – 2020. – Vol. 17. – № 3. – P. 261-272

189. Johnson S. The NLopt nonlinear-optimization package. – URL: http://github.com/stevengj/nlopt (дата обращения: 12.09.2023). – Text : electronic

190. Kang J. W. New modified UNIFAC parameters using critically evaluated phase equilibrium data / J. W. Kang, V. Diky, M. Frenkel // Fluid Phase Equilibria. – 2015. – Vol. 388. – P. 128-141.

191. Abraham M. H. The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography / M. H. Abraham, J. C. McGowan // Chromatographia. – 1987. – Vol. 23. – N_{0} 4. – P. 243-246.

192. Gablonsky J. M. A locally-biased form of the DIRECT algorithm / J. M. Gablonsky,C. T. Kelley // Journal of Global optimization. – 2001. – Vol. 21. – P. 27-37.

193. Isidorov V. A. Gas chromatographic analysis of essential oil from buds of different birch species with preliminary partition of components / V. A. Isidorov, U. Krajewska, V. T. Vinogorova // Biochemical Systematics and Ecology. – 2004. – Vol. 32. – № 1. – P. 1-13.

194. Isidorov V. A. Partition coefficients of alkyl aromatic hydrocarbons and esters in a hexane-acetonitrile system / V. A. Isidorov, U. Krajewska, E. N. Dubis, M. A. Jdanova // Journal of Chromatography A. – 2001. – Vol. 923. – № 1-2. – P. 127-136.

195. Ahmed H. Model for the distribution of neutral organic compounds between n-hexane and acetonitrile / H. Ahmed, C. F. Poole // Journal of Chromatography A. – 2006. – Vol. 1104. – № 1-2. – P. 82-90.

196. IUPAC-NIST Solubility Database, Version 1.1. : сайт. URL: https://srdata.nist.gov/solubility/ (дата обращения: 12.09.2023).

197. Abrams D. S. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems / D. S. Abrams, J. M. Prausnitz // AIChE Journal. – 1975. – Vol. 21. – $N_{\rm D}$ 1. – P. 116-128.

198. Abraham M. H. Partition of compounds from gas to water and from gas to physiological saline at 310K: Linear free energy relationships / M. H. Abraham, A. Ibrahim, W. E. Acree // Fluid Phase Equilibria. – 2007. – Vol. 251. – № 2. – P. 93-109.

199. Atapattu S. N. Extension of the system constants database for open-tubular columns: System maps at low and intermediate temperatures for four new columns / S. N. Atapattu, K. Eggers, C. F. Poole // Journal of Chromatography A. – 2009. – Vol. 1216. – № 10. – P. 1640-1649.

200. Sprunger L. Characterization of the sorption of gaseous and organic solutes onto polydimethyl siloxane solid-phase microextraction surfaces using the Abraham model / L. Sprunger, A. Proctor, W. E. Acree, M. H. Abraham // Journal of Chromatography A. – 2007. – Vol. 1175. – \mathbb{N} 2. – P. 162-173.

201. Ariyasena T. C. Evaluation of Triethylamine as a Counter Solvent in Totally Organic Biphasic Liquid–Liquid Partition Systems / T. C. Ariyasena, C. F. Poole // Chromatographia. – 2013. – Vol. 76. – № 15-16. – P. 1031-1039.

202. Abraham M. H. Characterisation of the water–isopropyl myristate system / M. H. Abraham, W. E. Acree // International Journal of Pharmaceutics. – 2005. – Vol. 294. – № 1-2. – P. 121-128.

203. Stein S. E. Estimation of kováts retention indices using group contributions / S. E. Stein, V. I. Babushok, R. L. Brown, P. J. Linstrom // Journal of Chemical Information and Modeling. – 2007. – Vol. 47. – № 3. – P. 975-980.

204. Efimov I. Comparison of UNIFAC and LSER Models for Calculating Partition Coefficients in the Hexane–Acetonitrile System Using Middle Distillate Petroleum Products as an Example / I. Efimov, V. G. Povarov, V. A. Rudko // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2022. – Vol. 61. – № 27. – P. 9575-9585.

205. Efimov I. Use of Partition Coefficients in a Hexane–Acetonitrile System in the GC– MS Analysis of Polyaromatic Hydrocarbons in the Example of Delayed Coking Gas Oils / I. Efimov, V. G. Povarov, V. A. Rudko // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – № 14. – P. 9910-9919.

206. Povarov V. G. Use of the UNIFAC model in the calculation of physicochemical properties of ecotoxicants for technological and ecoanalytical purposes / V. G. Povarov, I. I. Efimov // Записки Горного института. – 2023. – №. 260. – Р. 238-247.

207. Патент № 2783483 Российская Федерация, МПК G01N 30/06 (2006.01). Способ идентификации полярных соединений нефтепродуктов : № 2022103284 : заявл. 10.02.2022: опубл. 14.11.2022 / И.И. Ефимов, В.Г. Поваров, В.А. Рудко; заявитель Санкт-Петербургский горный университет. – 12 с. : ил.

208. IUPAC-NIST Solubility Database, Version 1.1. : сайт. URL: https://srdata.nist.gov/solubility/ (дата обращение 12.09.2023).

208. Smutek M. Kristallisationsgleichgewichte V. Löslichkeiten des Anthrazens und Carbazols in einigen Misch-lösungsmitteln / M. Smutek, M. Friš, J. Frohl // Collection of Czechoslovak Chemical Communications. – 1967. – Vol. 32. – № 3. – P. 931-943.

209. Choi P. B. Effect of a phase transition on the solubility of a solid / P. B. Choi, E. Mclaughlin // AIChE Journal. – 1983. – Vol. 29. – № 1. – P. 150-153.

210. Acree W. E. Solubility in Binary Solvent Systems III: Predictive Expressions Based on Molecular Surface Areas / W. E. Acree, J. H. Rytting // Journal of Pharmaceutical Sciences. – 1983. – Vol. 72. – № 3. – P. 292-296.

211. Chang W. Solubilities of biphenyl, naphthalene, perfluorobiphenyl, perfluoronaphthalene and hexachloroethane in nonelectrolytes. – North Dakota State University, 1969.

212. Choi P. B. Solubility of aromatic hydrocarbon solids in mixtures of benzene and cyclohexane / P. B. Choi, C. P. Williams, K. G. Buehring, E. McLaughlin // Journal of Chemical & Engineering Data. – 1985. – Vol. 30. – № 4. – P. 403-409.

213. Acree W. E. Solubility in binary solvent systems. IV. Prediction of naphthalene solubilities using the UNIFAC group contribution model / W. E. Acree, J. H. Rytting // International Journal of Pharmaceutics. – 1983. – Vol. 13. – N_{2} 2. – P. 197-204.

214. Banerjee Sujit. Calculation of water solubility of organic compounds with UNIFACderived parameters / Sujit. Banerjee // Environmental Science & Technology. – 1985. – Vol. 19. – N_{0} 4. – P. 369-370.

215. Gracin S. Prediction of Solubility of Solid Organic Compounds in Solvents by UNIFAC / S. Gracin, T. Brinck, Å. C. Rasmuson // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2002. – Vol. 41. – № 20. – P. 5114-5124.

216. Ali S. H. Solubility of polycyclic aromatics in binary solvent mixtures using activity coefficient models / S. H. Ali, F. S. Al-Mutairi, M. A. Fahim // Fluid Phase Equilibria. – 2005. – Vol. 230. – № 1-2. – P. 176-183.

217. Смышляева, К.И. Особенности фазообразования в растворах многокомпонентных углеводородных систем с участием асфальтенов различного генезиса : дис. к-та техн. наук : 1.4.4 / К.И. Смышляева. – Санкт-Петербург, 2023. – 134 с. ил. – URL: https://spmi.ru/smyshlyaeva-kseniya-igorevna (дата обращения: 01.07.2023).

218. Madeira N. C. L. Study of the Influence of Resins on the Asphaltene Aggregates by 1H DOSY NMR / N. C. L. Madeira, K. P. Rainha, J. Mendonça // Energy and Fuels. – 2020. – Vol. 34. – № 5. – P. 5679-5688.

219. Marrero J. Group-contribution based estimation of pure component properties / J. Marrero, R. Gani // Fluid phase equilibria. – 2001. – Vol. 183. – P. 183-208.

220. Domalski E. S. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III / E. S. Domalski, E. D. Hearing // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1996. – Vol. 25. – $N_{\rm P}$ 1. – P. 1-525.

221. Roux M. V. Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons / M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2008. – Vol. 37. – № 4. – P. 1855-1996.

222. Povarov V. G. Application of the UNIFAC Model for the Low-Sulfur Residue Marine Fuel Asphaltenes Solubility Calculation / V. G. Povarov, I. Efimov, K. I. Smyshlyaeva, V. A. Rudko // Journal of Marine Science and Engineering. – 2022. – Vol. 10. – № 8. – P. 1017.

223. Vedachalam S. Review on impacts of low sulfur regulations on marine fuels and compliance options / S. Vedachalam, N. Baquerizo, A. K. Dalai // Fuel. – 2022. – Vol. 310. – P. 122243.

224. AlHumaidan F. S. NMR Characterization of Asphaltene Derived from Residual Oils and Their Thermal Decomposition / F. S. AlHumaidan, A. Hauser, M. S. Rana, H. M. S. Lababidi // Energy & Fuels. – 2017. – Vol. 31. – № 4. – P. 3812-3820.

225. Akbarzadeh K. Methodology for the characterization and modeling of asphaltene precipitation from heavy oils diluted with n-alkanes / K. Akbarzadeh, A. Dhillon, W. Y. Svrcek, H. W. Yarranton // Energy and Fuels. – 2004. – Vol. 18. – № 5. – P. 1434-1441.

226. Alboudwarej H. Regular solution model for asphaltene precipitation from bitumens and solvents / H. Alboudwarej, K. Akbarzadeh, J. Beck // AIChE Journal. – 2003. – Vol. 49. – № 11. – P. 2948-2956.

227. Félix G. Regular solution model to predict the asphaltenes flocculation and sediments formation during hydrocracking of heavy oil / G. Félix, J. Ancheyta // Fuel. – 2020. – Vol. 260. – P. 116160.

228. Efimov, I. UNIFAC residual marine fuels stability prediction from NMR and elemental analysis of SARA components / Efimov I., Smyshlyaeva K. I., Povarov V. G., Buzyreva E. D., Zhitkov N. V., Vovk M. A., Rudko V. A. // Fuel. – 2023. – Vol. 352. – P. 129014.

Приложение А. Значения коэффициентов распределения, полученные разными вариациями модели UNIFAC

Таблица А.1 – Значения коэффициентов распределения, полученные по модели UNIFAC. calc – равновесный состав фаз получен расчетным путем, exp – равновесный состав фаз из базы данных NIST solubility database (X_{acetonitrile} в фазе богатой гексаном 0.050, X_{acetonitrile} в фазе богатой анетонитрилом 0.954)

Вещество	K _{exp}	K_{calc}^{VLE}	K_{calc}^{VLE}	K ^{DOR} Kcalc	K_{calc}^{DOR}	K_{calc}^{NIST}	K _{calc} ^{NIST}	K_{calc}^{LLE}	K_{calc}^{LLE}	K_{calc}^{INF}	K_{calc}^{INF}	K_{calc}^{LSER}
Бещество	-	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	-
1,2,3,4-тетрагидронафталин (1)	2.69	2.51	2.68	0.83	0.89	0.88	0.89	2.79	3.22	1.67	1.74	1.51
1,2,3,4-тетрагидронафталин (2)		1.78	1.88	0.97	1.04	1.17	1.23	2.90	3.26	1.17	1.19	
Метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3.1	2.94	3.16	1.06	1.14	1.19	1.25	4.60	5.11	1.98	2.09	2.07
Диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	3.51	3.44	3.74	1.36	1.47	1.63	1.76	7.56	8.11	2.35	2.51	2.82
Триметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	4.18	4.04	4.42	1.74	1.90	2.23	2.48	12.45	12.86	2.79	3.00	4.26
Нафталин	0.77	0.77	0.79	0.40	0.42	0.45	0.44	0.71	0.93	0.39	0.38	0.79
Метилнафталин	0.92	0.90	0.94	0.50	0.54	0.61	0.62	1.16	1.47	0.47	0.45	1.08
Этилнафталин	1.31	1.31	1.39	0.84	0.93	0.99	1.04	1.63	2.06	0.69	0.68	1.34
Диметилнафталин	1.12	1.05	1.11	0.64	0.70	0.83	0.87	1.92	2.33	0.55	0.54	1.48
Триметилнафталин	1.35	1.23	1.31	0.82	0.90	1.13	1.21	3.15	3.70	0.66	0.65	2.02
Тетраметилнафталин	1.56	1.45	1.55	1.05	1.16	1.54	1.71	5.19	5.86	0.78	0.78	2.76
Флуорен (1)	0.76	0.74	0.77	0.22	0.24	0.26	0.26	0.67	0.92	0.34	0.32	0.92
Флуорен (2)	0.76	1.30	1.38	0.33	0.36	0.38	0.37	1.29	1.71	0.62	0.61	0.85
Метилфлуорен	0.95	0.86	0.91	0.29	0.31	0.36	0.36	1.10	1.47	0.40	0.38	1.13
Диметилфлуорен	1.21	1.01	1.07	0.37	0.40	0.49	0.50	1.82	2.32	0.47	0.46	1.54
Бифенил (1)	0.01	0.72	0.76	0.41	0.44	0.47	0.47	0.66	0.92	0.32	0.30	0.86
Бифенил (2)	0.91	0.95	1.00	0.50	0.54	0.57	0.58	0.90	1.25	0.41	0.40	0.80
Метилбифенил	1.61	1.49	1.59	1.07	1.20	1.20	1.25	1.50	2.03	0.69	0.68	1.18
Дифенилметан (1)	1.00	0.80	0.84	0.54	0.59	0.66	0.67	0.91	1.25	0.35	0.33	1.07
Дифенилметан (2)	1.09	0.95	1.00	0.50	0.54	0.57	0.58	0.90	1.25	0.41	0.40	1.07
Антрацен	0.64	0.72	0.75	0.23	0.25	0.27	0.26	0.65	0.92	0.30	0.28	0.74

Вещество	K _{exp}	K_{calc}^{VLE}	K_{calc}^{VLE}	K_{calc}^{DOR}	K_{calc}^{DOR}	K_{calc}^{NIST}	K_{calc}^{NIST}	K ^{LLE} _{calc}	K ^{LLE} _{calc}	K ^{INF} Kcalc	K_{calc}^{INF}	K_{calc}^{LSER}
	-	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	calc	exp	-
Метилантрацен	0.74	0.84	0.89	0.29	0.32	0.37	0.37	1.07	1.46	0.36	0.34	1.02
Диметилантрацен	0.89	0.98	1.05	0.37	0.41	0.50	0.52	1.75	2.31	0.42	0.41	1.39
Триметилантрацен	1.14	1.15	1.24	0.48	0.53	0.69	0.73	2.88	3.67	0.50	0.49	1.90
Пирен	0.63	0.71	0.74	0.13	0.14	0.15	0.15	0.64	0.92	0.28	0.27	0.63
Метилпирен	0.79	0.83	0.88	0.16	0.18	0.21	0.21	1.05	1.46	0.34	0.32	0.87
Диметилпирен	1.01	0.97	1.04	0.21	0.23	0.29	0.29	1.72	2.32	0.40	0.39	1.19
Дибензофуран	0.78	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.66
Дибензотиофен	0.75	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.97
Карбазол	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.05
Средняя квадратичная	ошибка	0.05	0.05	0.99	0.89	0.75	0.68	3.91	5.06	0.55	0.51	0.25

Гаолица Б. I – Расчетные значения дескрипторов модели LSER							
Вещество	Е	S	А	В	V	К _{р,} гексан-ацетонитрил	
1,2,3,4-тетрагидронафталин	0.88	0.679	0	0.115	1.1714	1.51	
Метил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	0.888	0.655	0	0.111	1.3123	2.07	
Диметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин	0.896	0.631	0	0.107	1.4532	2.82	
Триметил-1,2,3,4- тетрагидронафталин	0.904	0.607	0	0.103	1.6597	4.26	
Нафталин	1.392	0.919	0	0.197	1.0854	0.79	
Метилнафталин	1.4	0.895	0	0.193	1.2263	1.08	
Этилнафталин	1.4	0.895	0	0.193	1.3672	1.34	
Диметилнафталин	1.408	0.871	0	0.189	1.3672	1.48	
Триметилнафталин	1.416	0.847	0	0.185	1.5081	2.02	
Тетраметилнафталин	1.424	0.823	0	0.181	1.649	2.76	
Флуорен	1.752	1.121	0	0.197	1.3565	0.83	
Метилфлуорен	1.76	1.097	0	0.193	1.4974	1.13	
Диметилфлуорен	1.768	1.073	0	0.189	1.6383	1.54	
Бифенил	1.288	0.979	0	0.181	1.3242	0.86	
Метилбифенил	1.296	0.955	0	0.177	1.4651	1.18	
Дифенилметан	1.288	0.979	0	0.181	1.4651	1.07	
Антрацен	2.128	1.261	0	0.257	1.4544	0.74	
Метилантрацен	2.136	1.237	0	0.253	1.5953	1.02	
Диметилантрацен	2.144	1.213	0	0.249	1.7362	1.39	
Триметилантрацен	2.152	1.189	0	0.245	1.8771	1.90	
Пирен	2.728	1.503	0	0.295	1.5846	0.63	
Метилпирен	2.736	1.479	0	0.291	1.7255	0.87	
Диметилпирен	2.744	1.455	0	0.287	1.8664	1.19	
Дибензотиофен	2.108	1.161	0	0.278	1.3791	0.89	
Метилдибензотиофен	2.116	1.137	0	0.274	1.52	1.21	
Этилдибензотиофен	2.116	1.137	0	0.274	1.6609	1.50	
Дибензофуран	1.867	1.161	0	0.282	1.2743	0.60	
Карбазол	1.962	1.382	0.374	0.551	1.381	0.05	

Приложение Б. Значения дескрипторов модели LSER

Таблица Б.1 – Расчетные значения дескрипторов модели LSER

Приложение В. Расчетные значения коэффициентов

распределения полициклических ароматических соединений

r	ароматических соединении	
Вещество	Групповой UNIFAC состав	Кр
Нафталин	8·ACH 2·AC	0.77
Метилнафталин	7·ACH 2·AC 1·ACCH3	0.90
Этилнафталин	7·ACH 2·AC 1·ACCH2 1·CH3	1.31
Диметилнафталин	6·ACH 2·AC 2·ACCH3	1.05
Триметилнафталин	5·ACH 2·AC 3·ACCH3	1.23
Метилэтилнафталин	6·ACH 2·AC 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.54
Пропилнафталин	7·ACH 2·AC 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	1.72
Тетраметилнафталин	4·ACH 2·AC 4·ACCH3	1.45
Диметилэтилнафталин	5·ACH 2·AC 2·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.81
Диэтилнафталин	6·ACH 2·AC 2·ACCH2 2·CH3	2.26
Метилпропилнафталин	6·ACH 2·AC 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	2.02
Бутилнафталин	7·ACH 2·AC 1·ACCH2 2·CH2 1·CH3	2.25
Тетрагидронафталин	4·ACH 2·AC 4·CH2	2.51
Метилтетрагидронафталин	3·ACH 2·AC 4·CH2 1·ACCH3	2.94
Этилтетрагидронафталин	3·ACH 2·AC 4·CH2 1·ACCH2 1·CH3	4.30
Диметилтетрагидронафталин	2·ACH 2·AC 4·CH2 2·ACCH3	3.44
Триметилтетрагидронафталин	1·ACH 2·AC 4·CH2 3·ACCH3	4.04
Метилэтилтетрагидронафталин	2·ACH 2·AC 4·CH2 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	5.04
Пропилтетрагидронафталин	3·ACH 2·AC 4·CH2 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	1.92
Тетраметилтетрагидронафталин	2·AC 4·CH2 4·ACCH3	4.73
Диметилэтилтетрагидронафталин	1·ACH 2·AC 4·CH2 2·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	5.91
Диэтилтетрагидронафталин	2·ACH 2·AC 4·CH2 2·ACCH2 2·CH3	7.38
Метилпропилтетрагидронафталин	2·ACH 2·AC 4·CH2 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	2.25
Бутилтетрагидронафталин	3·ACH 2·AC 4·CH2 1·ACCH2 2·CH2 1·CH3	2.51
Бифенил	10·ACH 2·AC 1·CH2	0.95
Метилбифенил	9·ACH 2·AC 1·CH2 1·CH3	1.49
Этилбифенил	9·ACH 2·AC 2·CH2 1·CH3	1.95
Диметилбифенил	8·ACH 2·AC 1·CH2 2·CH3	2.33
Триметилбифенил	7·ACH 2·AC 1·CH2 3·CH3	3.64
Метилэтилбифенил	8·ACH 2·AC 2·CH2 2·CH3	3.05
Пропилбифенил	9·ACH 2·AC 3·CH2 1·CH3	2.55
Тетраметилбифенил	6·ACH 2·AC 1·CH2 4·CH3	5.71
Диметилэтилбифенил	7·ACH 2·AC 2·CH2 3·CH3	4.77
Диэтилбифенил	8·ACH 2·AC 3·CH2 2·CH3	3.99
Метилпропилбифенил	8·ACH 2·AC 3·CH2 2·CH3	3.99
Бутилбифенил	9·ACH 2·AC 4·CH2 1·CH3	3.33
Флуорен	9·ACH 4·AC	0.74
Метилфлуорен	8·ACH 4·AC 1·ACCH3	0.86
Этилфлуорен	8·ACH 4·AC 1·ACCH2 1·CH3	1.26
Диметилфлуорен	7·ACH 4·AC 2·ACCH3	1.01

Таблица В.1 – Расчетные значения коэффициентов распределения полициклических

Вещество	Групповой UNIFAC состав	Кр
Триметилфлуорен	6·ACH 4·AC 3·ACCH3	1.19
Метилэтилфлуорен	7·ACH 4·AC 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.48
Пропилфлуорен	8·ACH 4·AC 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	1.65
Тетраметилфлуорен	5·ACH 4·AC 4·ACCH3	1.39
Диметилэтилфлуорен	6·ACH 4·AC 2·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.74
Диэтилфлуорен	7·ACH 4·AC 2·ACCH2 2·CH3	2.17
Метилпропилфлуорен	7 · ACH 4 · AC 1 · ACCH3 1 · ACCH2 1 · CH2 1 · CH3	1.94
Бутилфлуорен	8-ACH 4-AC 1-ACCH2 2-CH2 1-CH3	2.16
Антрацен	10·ACH 4·AC	0.72
Метилантрацен	9·ACH 4·AC 1·ACCH3	0.84
Этилантрацен	9·ACH 4·AC 1·ACCH2 1·CH3	1.23
Диметилантрацен	8·ACH 4·AC 2·ACCH3	0.98
Триметилантрацен	7·ACH 4·AC 3·ACCH3	1.15
Метилэтилантрацен	8-ACH 4-AC 1-ACCH3 1-ACCH2 1-CH3	1.44
Пропилантрацен	9·ACH 4·AC 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	1.61
Тетраметилантрацен	6·ACH 4·AC 4·ACCH3	1.35
Диметилэтилантрацен	7·ACH 4·AC 2·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.69
Диэтилантрацен	8·ACH 4·AC 2·ACCH2 2·CH3	2.11
Метилпропилантрацен	8 · ACH 4 · AC 1 · ACCH3 1 · ACCH2 1 · CH2 1 · CH3	1.89
Бутилантрацен	9·ACH 4·AC 1·ACCH2 2·CH2 1·CH3	2.11
Пирен	10·ACH 6·AC	0.71
Метилпирен	9·ACH 6·AC 1·ACCH3	0.83
Этилпирен	9·ACH 6·AC 1·ACCH2 1·CH3	1.21
Диметилпирен	8·ACH 6·AC 2·ACCH3	0.97
Триметилпирен	7·ACH 6·AC 3·ACCH3	1.14
Метилэтилпирен	8·ACH 6·AC 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.42
Пропилпирен	9·ACH 6·AC 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	1.59
Тетраметилпирен	6·ACH 6·AC 4·ACCH3	1.34
Диметилэтилпирен	7·ACH 6·AC 2·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.67
Диэтилпирен	8·ACH 6·AC 2·ACCH2 2·CH3	2.08
Метилпропилпирен	8 · ACH 6 · AC 1 · ACCH3 1 · ACCH2 1 · CH2 1 · CH3	1.86
Бутилпирен	9·ACH 6·AC 1·ACCH2 2·CH2 1·CH3	2.08
Бензотиофен	1·C4H2S 4·ACH	0.72
Метилбензотиофен	1·C4H2S 3·ACH 1·ACCH3	0.84
Этилбензотиофен	1·C4H2S 3·ACH 1·ACCH2 1·CH3	1.24
Диметилбензотиофен	1·C4H2S 2·ACH 2·ACCH3	0.99
Триметилбензотиофен	1·C4H2S 1·ACH 3·ACCH3	1.16
Метилэтилбензотиофен	1·C4H2S 2·ACH 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.45
Пропилбензотиофен	1·C4H2S 3·ACH 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	1.62
Тетраметилбензотиофен	1·C4H2S 4·ACCH3	1.36
Диметилэтилбензотиофен	1·C4H2S 1·ACH 2·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.70
Диэтилбензотиофен	1·C4H2S 2·ACH 2·ACCH2 2·CH3	2.12
Метилпропилбензотиофен	1·C4H2S 2·ACH 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	1.90
Бутилбензотиофен	1·C4H2S 3·ACH 1·ACCH2 2·CH2 1·CH3	2.12
Дибензотиофен	1·C4S 8·ACH	0.69

Вещество	Групповой UNIFAC состав	Кр
Метилдибензотиофен	1·C4S 7·ACH 1·ACCH3	0.81
Этилдибензотиофен	1·C4S 7·ACH 1·ACCH2 1·CH3	1.19
Диметилдибензотиофен	1·C4S 6·ACH 2·ACCH3	0.95
Триметилдибензотиофен	1·C4S 5·ACH 3·ACCH3	1.12
Метилэтилдибензотиофен	1·C4S 6·ACH 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.39
Пропилдибензотиофен	1·C4S 7·ACH 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	1.56
Тетраметилдибензотиофен	1·C4S 4·ACH 4·ACCH3	1.31
Диметилэтилдибензотиофен	1·C4S 5·ACH 2·ACCH3 1·ACCH2 1·CH3	1.63
Диэтилдибензотиофен	1·C4S 6·ACH 2·ACCH2 2·CH3	2.04
Метилпропилдибензотиофен	1·C4S 6·ACH 1·ACCH3 1·ACCH2 1·CH2 1·CH3	1.83
Бутилдибензотиофен	1·C4S 7·ACH 1·ACCH2 2·CH2 1·CH3	2.04

Приложение Г. Данные по теплотам и температурам плавления органических соединений

Название химического соединения	Формула	Молекулярная масса, г/моль	$\Delta H_{\rm f}$, Дж/моль	T _f , K	Источник
Methane	CH4	16.0425	0.936	90.65	[1]
Ethane	C2H6	30.069	2.79	89.5	[2]
Propane	C3H8	44.0956	3.52	85.5	[1]
n-Butane	C4H10	58.1222	4.66	134.9	[2]
Isobutane	C4H10	58.1222	4.49	113.7	[3]
n-Pentane	C5H12	72.1488	8.42	143.45	[1]
Butane, 2-methyl-	C5H12	72.1488	5.13	113.4	[2]
Neopentane	C5H12	72.1488	3.26	256.5	[2]
n-Hexane	C6H14	86.1754	13.08	177.8	[2]
Butane, 2,3-dimethyl-	C6H14	86.1754	0.79	145.2	[2]
Pentane, 2-methyl-	C6H14	86.1754	6.27	119.6	[2]
Pentane, 3-methyl-	C6H14	86.1754	5.31	110.3	[2]
Butane, 2,2-dimethyl-	C6H14	86.1754	0.58	174.3	[2]
n-Heptane	C7H16	100.2019	14.16	182.55	[1]
Hexane, 2-methyl-	C7H16	100.2019	9.18	154.9	[2]
Pentane, 2,4-dimethyl-	C7H16	100.2019	6.85	154	[2]
Pentane, 2,2-dimethyl-	C7H16	100.2019	5.86	148.1	[1]
Pentane, 3,3-dimethyl-	C7H16	100.2019	7.07	138.2	[2]
Butane, 2,2,3-trimethyl-	C7H16	100.2019	2.2	247.7	[2]
Pentane, 3-ethyl-	C7H16	100.2019	9.55	154.6	[2]
n-Octane	C8H18	114.2285	20.74	216.4	[2]
n-Nonane	C9H20	128.2551	15.48	219.7	[1]
n-Decane	C10H22	142.2817	28.7	243.5	[2]
n-Undecane	C11H24	156.3083	22.5	247.6	[4]
n-Dodecane	C12H26	170.3348	35.7	263.1	[4]
Ethylene	C2H4	28.0532	3.35	104	[2]

Таблица Г.1 – Данные по теплотам и температурам плавления органических соединений
Название химического соединения	Формула	Молекулярная масса, г/моль	$\Delta H_{\rm f}$, Дж/моль	T _f , K	Источник
Propene	C3H6	42.0797	2.93	88.2	[2]
1-Butene	C4H8	56.1063	3.85	87.8	[2]
2-Butene, (E)-	C4H8	56.1063	9.76	167.6	[2]
1-Propene, 2-methyl-	C4H8	56.1063	5.92	132.4	[2]
1-Pentene	C5H10	70.1329	5.93739	108.016	[5]
2-Butene, 2-methyl-	C5H10	70.1329	7.59	139.4	[2]
2-Pentene, (E)-	C5H10	70.1329	8.35	133	[1]
2-Methyl-1-butene	C5H10	70.1329	5.36	104.7	[2]
1-Butene, 3-methyl-	C5H10	70.1329	5.36	104.7	[2]
Cyclopentane	C5H10	70.1329	0.6	179.7	[2]
Cyclohexane, methyl-	C7H14	98.1861	6.69	146.6	[2]
Cyclopentane, ethyl-	C7H14	98.1861	6.86	134.7	[2]
Cyclopentane, 1,2-dimethyl-, cis-	C7H14	98.1861	1.66	219.4	[2]
Cyclopentane, 1,1-dimethyl-	C7H14	98.1861	1.09	203.7	[2]
Cyclopentane, propyl-	C8H16	112.2126	10.04	155.8	[2]
Cyclopentane, butyl-	C9H18	126.2392	11.31	165.2	[2]
Cyclohexane	C6H12	84.1595	2.68	279.8	[2]
Cyclohexane, methyl-	C7H14	98.1861	6.69	146.6	[2]
Cyclohexane, ethyl-	C8H16	112.2126	8.5	161.5	[6]
Cyclohexane, 1,2-dimethyl-, trans-	C8H16	112.2126	10.5	185	[2]
Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, cis-	C8H16	112.2126	10.82	197.6	[2]
Cyclohexane, 1,4-dimethyl-, trans-	C8H16	112.2126	12.34	236.2	[2]
Cyclohexane, 1,1-dimethyl-	C8H16	112.2126	2.01	239.8	[2]
Cyclohexane, 1,3-dimethyl-, trans-	C8H16	112.2126	9.87	183.1	[2]
Cyclohexane, propyl-	C9H18	126.2392	10.6	178	[6]
Cyclohexane, butyl-	C10H20	140.2658	14.14	198.4	[2]
Cyclopentene	C5H8	68.117	3.36	138.1	[2]
1,3-Cyclopentadiene	C5H6	66.1011	8.01	176.6	[2]
Cyclohexene	C6H10	82.1436	3.28	169.7	[2]

Название химического соединения	Формула	Молекулярная масса, г/моль	$\Delta H_{\rm f}$, Дж/моль	T _f , K	Источник
1,3-Cyclohexadiene	C6H8	80.1277	4.2	161	[2]
1,4-Cyclohexadiene	C6H8	80.1277	5.72	224	[2]
Cyclohexene, 4-methyl-	C7H12	96.1702	6.63	153.6	[7]
Ethylbenzene	C8H10	106.165	9.16	178.2	[2]
p-Xylene	C8H10	106.165	17.11	286.3	[2]
o-Xylene	C8H10	106.165	13.6	247.8	[2]
Benzene, 1,3-dimethyl-	C8H10	106.165	11.59	225.3	[2]
Benzene, propyl-	C9H12	120.1916	9.27	173.6	[1]
Mesitylene	C9H12	120.1916	9.51	228.4	[2]
Benzene, 1,2,4-trimethyl-	C9H12	120.1916	13.19	229.3	[2]
Benzene, (1-methylethyl)-	C9H12	120.1916	7.32	177.1	[8]
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	C9H12	120.1916	8.18	247.8	[2]
Benzene, n-butyl-	C10H14	134.2182	11.22	185.3	[2]
p-Cymene	C10H14	134.2182	9.67	204.2	[2]
Benzene, tert-butyl-	C10H14	134.2182	8.41	215	[2]
Benzene, 1,2,3,5-tetramethyl-	C10H14	134.2182	12.93	248.6	[2]
Benzene, 1,2,3,4-tetramethyl-	C10H14	134.2182	11.23	265.4	[2]
Benzene, pentamethyl-	C11H16	148.2447	10.67	328.2	[2]
Benzene, hexamethyl-	C12H18	162.2713	20.63	438.7	[2]
Benzene, octyl-	C14H22	190.3245	29.96	234.2	[2]
Benzene, 1,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	C14H22	190.3245	22.48	341.5	<u>[9]</u>
Styrene	C8H8	104.1491	10.96	242.3	[2]
Indene	C9H8	116.1598	10.2	271.7	[2]
Indane	C9H10	118.1757	8.6	221.8	[2]
1H-Indene, 2,3-dihydro-4,7-dimethyl-	C11H14	146.2289	13.52	272.7	[2]
1H-Indene, 2,3-dihydro-1,1-dimethyl-	C11H14	146.2289	11.99	227.4	[2]
1H-Indene, 2,3-dihydro-4,6-dimethyl-	C11H14	146.2289	12.88	256.5	[2]
9H-Fluorene, 9-methyl-	C14H12	180.2451	16.32	319.2	[10]
Naphthalene, 1-methyl-	C11H10	142.1971	6.95	242.7	[2]

Название химического соединения	Формула	Молекулярная масса, г/моль	$\Delta H_{\rm f}$, Дж/моль	T _f , K	Источник
Naphthalene, 2-methyl-	C11H10	142.1971	12.13	307.7	[2]
Naphthalene, 2,6-dimethyl-	C12H12	156.2237	25.06	383.3	[1]
Naphthalene, 2,3-dimethyl-	C12H12	156.2237	15.9	378	[1]
Naphthalene, 1,4-dimethyl-	C12H12	156.2237	10.6	279.9	[1]
Naphthalene, 2,7-dimethyl-	C12H12	156.2237	23.35	368.8	[1]
Naphthalene, 1,6-dimethyl-	C12H12	156.2237	8.5	257	[11]
Naphthalene, 1,8-dimethyl-	C12H12	156.2237	18.53	338.2	[11]
Naphthalene, 1,5-dimethyl-	C12H12	156.2237	20	355.2	[11]
Naphthalene, 1,2-dihydro-	C10H10	130.1864	10.53	264.4	[12]
1,4-Dihydronaphthalene	C10H10	130.1864	9.35	298.1	[13]
Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-	C10H12	132.2023	12.45	237.4	[2]
Biphenyl	C12H10	154.21	18.57	342.4	[14]
Benzene, cyclohexyl-	C12H16	160.2554	15.3	280.5	[2]
Diphenylmethane	C13H12	168.23	19.01	298.3	[15]
Bibenzyl	C14H14	182.261	22.73	324.3	[2]
(E)-Stilbene	C14H12	180.2451	27.4	398.2	[1]
Phenanthrene, 9,10-dihydro-	C14H12	180.2451	12.8	306.5	[2]
Anthracene, 9,10-dihydro-	C14H12	180.2451	23.84	382.18	[16]
Anthracene, 1,2,3,4,5,6,7,8-octahydro-	C14H18	186.2927	18.34	345.4	[2]
Perhydrophenanthrene, $(4a\alpha, 4b\beta, 8a\alpha, 10a\beta)$ -	C14H20	188.3086	11.83	283	[2]
Phenanthrene, 4-methyl-	C15H12	192.2558	14.04	324.9	[2]
Pyrene, 4,5,9,10-tetrahydro-	C16H14	206.2824	17.09	412.8	[17]
Pyrene, 1,2,3,6,7,8-hexahydro-	C16H16	208.2982	18.09	407.7	[17]
Retene	C18H18	234.3355	18.03	369	[2]
2,2'-Binaphthalene	C20H14	254.3252	38.9	461.2	[2]
1,1'-Binaphthalene	C20H14	254.3252	19.2	431.2	[18]
Benzene, 1,1',1"-(1-ethenyl-2-ylidene)tris-	C20H16	256.341	20.58	339.9	[19]
Benzene, 1,1',1"-(1-ethanyl-2-ylidene)tris-	C20H18	258.3569	24.39	328.2	[13]
Benzene, 1,1',1"-ethylidynetris-	C20H18	258.3569	19.95	375.9	[13]

Название химического соединения	Формула	Молекулярная масса, г/моль	$\Delta H_{\rm f}$, Дж/моль	T _f , K	Источник
Dibenz[a,h]anthracene	C22H14	278.3466	31.16	544.2	[1]
Benzo[b]triphenylene	C22H14	278.3466	25.82	553.5	[1]
Benzo[b]chrysene	C22H14	278.3466	25.3	574.2	[20]
Benzo(c)chrysene	C22H14	278.3466	22.7	398.5	[20]
Benzene, 1,1',1",1"'-(1,2-ethenediylidene)tetrakis-	C26H20	332.437	37.45	496.1	[19]
2,3-Dimethyl-2,3-bis(4-tert-butylphenyl)butane	C26H38	350.5799	43.93	493	[21]
4,5-DiTCПopyl-4,5-bis-(4-tert-butylphenyl)octane	C34H54	462.7926	79.9	452	[22]
Benzene	C6H6	78.11	9.87	278.7	[14]
Toluene	C7H8	92.14	6.64	178.2	[14]
Naphthalene	C10H8	128.17	19.06	353.4	[14]
Biphenylene	C12H8	152.19	22.6	385.4	[14]
Acenaphthylene	C12H8	152.19	6.94	362.6	[14]
Acenaphthene	C12H10	154.21	21.46	366.6	[14]
Fluorene	C13H10	166.22	19.58	387.9	[14]
Anthracene	C14H10	178.23	29.4	488.9	[14]
Phenanthrene	C14H10	178.23	16.70	371.3	[14]
Pyrene	C16H10	202.25	17.36	423.8	[14]
Fluoranthene	C16H10	202.25	18.73	383.3	[14]
11H-benzo[a]fluorene	C17H12	216.28	18.40	462.8	[14]
11H-benzo[b]fluorene	C17H12	216.28	23.40	489.7	[14]
Naphthacene	C18H12	228.29	35.90	623	[14]
Benz[a]anthracene	C18H12	228.29	21.40	434.3	[14]
Triphenylene	C18H12	228.29	24.74	471	[14]
Chrysene	C18H12	228.29	26.15	531.4	[14]
Benzo[c]phenanthrene	C18H12	228.29	16.30	334.8	[14]
p-Terphenyl	C18H14	230.30	35.30	482.4	[14]
o-Terphenyl	C18H14	230.30	17.19	329.4	[14]
m-Terphenyl	C18H14	230.30	31.00	361.2	[14]
Triphenylmethane	C19H16	244.33	20.70	367.2	[14]

Название химического соединения	Формула	Молекулярная масса, г/моль	$\Delta H_{\rm f}$, Дж/моль	T _f , K	Источник
Corannulene	C20H10	250.29	17.30	542.3	[14]
Perylene	C20H12	252.31	31.87	550.9	[14]
Benzo[a]pyrene	C20H12	252.31	17.30	454	[14]
Benzo[e]pyrene	C20H12	252.31	16.60	454	[14]
Benzo[k]fluoranthene	C20H12	252.31	27.50	489.3	[14]
9-Phenylanthracene	C20H14	254.33	25.50	427.6	[14]
Benzo[ghi]perylene	C22H12	276.33	17.6	553	[14]
Benzo[b]triphenylene	C22H14	278.35	25.80	553.5	[14]
Dibenz[a,h]anthracene	C22H14	278.35	31.17	544.2	[14]
Picene	C22H14	278.35	35.20	637	[14]
Coronene	C24H12	300.35	19.2	710.5	[14]
1,2:4,5-Dibenzopyrene	C24H14	302.37	30.50	520.2	[14]
Benzo[rst]pentaphene	C24H14	302.37	27.90	556.8	[14]
1,3,5-Triphenylbenzene	C24H18	306.40	32.6	445.2	[14]
p-Quaterphenyl	C24H18	306.40	57.60	586.7	[14]
Tetraphenylmethane	C25H20	320.43	48.28	554.2	[14]
9,9'-Bifluorenyl	C26H18	330.42	36.90	518	[14]

Источники:

1. Acree W. E. Thermodynamic properties of organic compounds: enthalpy of fusion and melting point temperature compilation / W. E. Acree // Thermochimica Acta. – 1991. – Vol. 189. – № 1. – P. 37-56

2. Domalski E. S. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III / E. S. Domalski, E. D. Hearing. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1996. – Vol. 25. – № 1. – P. 1-525.

3. Perkins R. A. Molar heat capacity at constant volume for isobutane at temperatures from (114 to 345) K and at Pressures to 35 MPa / R. A. Perkins, J. W. Magee. // Journal of Chemical and Engineering Data. $-2009. - Vol. 54. - N_{2} 9. - P. 2646-2655.$

4. Mondieig D. n-Alkane Binary Molecular Alloys / D. Mondieig, F. Rajabalee, V. Metivaud // Chemistry of Materials. – 2004. – Vol. 16. – № 5. – P. 786-798.

5. Messerly J. F. Heat capacities of pent-1-ene (10 K to 320 K), cis-hex-2-ene (10 K to 330 K), non-1-ene (10 K to 400 K), and hexadec-1-ene (10 K to 400 K) / J. F. Messerly, S. S. Todd, H. L. Finke // The Journal of Chemical Thermodynamics. -1990. -Vol. 22. -N 11. -P. 1107-1128.

6. Mandanici A. Thermodynamic study of alkyl-cyclohexanes in liquid, glassy, and crystalline states / A. Mandanici, M. Cutroni, A. Triolo [et al.]. // Journal of Chemical Physics. – 2006. – Vol. 125. – № 5.

7. Lebedev B. Thermodynamics of cycloalkenes, of their bulk polymerization in the presence of matathesis catalysts and of polyalkenes / B. Lebedev, N. Smirnova. // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1994. – Vol. 195. – \mathbb{N} 1. – P. 35-63.

8. KishimotoKoji. Calorimetric Study of the Glassy State. VIII. Heat Capacity and Relaxational Phenomena of Isopropylbenzene / KishimotoKoji, SugaHiroshi, SekiSyûzô. // https://doi.org/10.1246/bcsj.46.3020. – 2006. – Vol. 46. – № 10. – P. 3020-3031.

9. Steele W. V. Vapor Pressure, Heat Capacity, and Density along the Saturation Line, Measurements for Cyclohexanol, 2-Cyclohexen-1-one, 1,2-Dichloropropane, 1,4-Di-tert-butylbenzene, (\pm) -2-Ethylhexanoic Acid, 2-(Methylamino)ethanol, Perfluoro-n-heptane, and Sulfolane / W. V. Steele, R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen. // Journal of Chemical and Engineering Data. – 1997. – Vol. 42. – No 6. – P. 1021-1036.

10. Rakus K. Thermolabile Hydrocarbons, 33. Thermochemistry and Thermal Decomposition of 9,9'-Bifluorenyl and 9,9'-Dimethyl-9,9'-bifluorenyl – The Stabilization Energy of 9-Fluorenyl Radicals / K. Rakus, S. P. Verevkin, J. Schätzer [et al.]. // Chemische Berichte. – 1994. – Vol. 127. – № 6. – P. 1095-1103.

11. Cheon Y. H. Solid–Liquid Equilibria of Binary Mixtures of Dimethylnaphthalene Isomers / Y. H. Cheon, K. J. Kim. // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2007. – Vol. 52. – No 4. – P. 1390-1393.

12. Chirico R. D. Thermodynamic properties of 1,2-dihydronaphthalene: Glassy crystals and missing entropy / R. D. Chirico, W. V. Steele. // The Journal of Chemical Thermodynamics. $-2008. - Vol. 40. - N_{\odot} 5. - P. 806-817.$

13. Verevkin S. P. Thermochemical investigation on α -methyl-styrene and parent phenyl substituted alkenes / S. P. Verevkin. // Thermochimica Acta. – 1999. – Vol. 326. – No 1-2. – P. 17-25.

14. Roux M. V. Critically Evaluated Thermochemical Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons / M. V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 2008. – Vol. 37. – № 4. – P. 1855-1996.

15. Chirico R. D. Thermodynamic Properties of Diphenylmethane[†] / R. D. Chirico, W. V. Steele. // Journal of Chemical and Engineering Data. – 2005. – Vol. 50. – № 3. – P. 1052-1059.

16. Thermochemical and thermophysical properties of organic compounds derived from fossil substances: Thermodynamic studies related to the hydrogenation of anthracene. [9,10-dihydroanthracene, phenyl-o-tolylmethane, and 1,2,3,4-tetrahydroanthracene] (Technical Report) | OSTI.GOV. – URL: https://www.osti.gov/biblio/6676032 (date accessed: 03.09.2023).

17. Chirico R. D. The thermodynamic properties of 4,5,9,10-tetrahydropyrene and of 1,2,3,6,7,8-hexahydropyrene / R. D. Chirico, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 1993. – Vol. 25. – № 6. – P. 729-761.

18. Sainz-Díaz C. I. Chiral Symmetry Breaking and Polymorphism in 1,1'-Binaphthyl Melt Crystallization / C. I. Sainz-Díaz, A. P. Martín-Islán, J. H. E. Cartwright. // Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109. – № 40. – P. 18758-18764.

19. Verevkin S. P. Strain Energies of α -Alkylsubstituted Styrenes, 1,1-Di-phenyl-ethene, Tri-, and Tetra-phenyl-ethene / S. P. Verevkin, J. Ebenhoch. // Structural Chemistry. – 1999. – Vol. 10. – No 6. – P. 401-409.

20. Kestens V. Thermodynamic property values of selected polycyclic aromatic hydrocarbons measured by differential scanning calorimetry / V. Kestens, G. Auclair, K. Drozdzewska // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. $-2009. - Vol. 99. - N_{\rm P} 1. - P. 245-261.$

21. Kratt G. Thermolabile kohlenwasserstoffe. XVII. Verbrennungsenthalpie und bildungsenthalpie von zehn sym.-tetraalkyl-1,2-diarylethanen / G. Kratt, H. D. Beckhaus, W. Bernlöhr, C. Rüchardt. // Thermochimica Acta. – 1983. – Vol. 62. – № 2-3. – P. 279-294.

22. Wilhoit R. C. Specific heat of synthetic high polymers. II. Polyhexamethylene adipamide and sebacamide / R. C. Wilhoit, M. Dole. // Journal of Physical Chemistry. – 1953. – Vol. 57. – № 1. – P. 14-21.

российская федерация 路路路路路路 路路路路路路 密 密 斑 斑 密 密 密 斑 路 怒 НА ИЗОБРЕТЕНИЕ 怒 斑 № 2783483 斑 窈 密 密 СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПОЛЯРНЫХ 密 密 СОЕДИНЕНИЙ НЕФТЕПРОДУКТОВ 密 密 Патентообладатель: федеральное государственное бюджетное 密 образовательное учреждение высшего образования 斑 密 "Санкт-Петербургский горный университет" (RU) 密 密 Авторы: Ефимов Игнатий Ильич (RU), Поваров Владимир 密 Глебович (RU), Рудко Вячеслав Алексеевич (RU) B 盗 Заявка № 2022103284 密 Приоритет изобретения 10 февраля 2022 г. 密 Дата государственной регистрации 资 в Государственном реестре изобретений 密 Российской Федерации 14 ноября 2022 г. Срок действия исключительного права

> Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

на изобретение истекает 10 февраля 2042 г.

Ю.С. Зубов

密

密

密

斑

斑

斑

密

密

怒

斑

怒

怒

密

密

密

密

密

密

崧

密

發發發發發

密

容 密 密 密

密

密

密

密

路

路

密

密

密

密

密

斑

密

密

Приложение Д. Патент на изобретение

151

密

资

斑

密

密

密

密

密

动动动动动动动动动动动动动动动动动动动动动动动动动动动动

Приложение Е. Акт о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации

Утверждаю

Генеральный директор АО «Омский каучук» С.В. Иванилов 2023 г. Donna ΜT Омский каучун AKT

о внедрении (использовании) результатов кандидатской диссертации <u>Ефимова Игнатия Ильича</u> по научной специальности (1.4.4, Физическая химия)

Комиссия (специальная) в составе:

Председатель: С.В. Сергеев, заместитель генерального директора по производству АО «Омский каучук»; Члены комиссии: В.А. Лозанов, главный технолог-начальник технического отдела АО «Омский каучук»;

А.А. Душин, к.т.н., заместитель директора производственно-технического департамента АО «ГК «Титан».

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации на тему «Физико-химическое описание равновесий конденсированных фаз в углеводородных системах с участием полициклических соединений», представленной на соискание ученой степени кандидата наук, использованы в инновационной деятельности АО «Омский каучук» (АО «ГК «Титан») при разработке темы «Разработка оптимального способа переработки смолы фенольной» и «Разработка технологии промышленного производства биодизеля из растительного сырья» в виде:

 разработка способа определения полярных соединений нефтепродуктов хроматографическими методами для установления углеводородного состава многокомпонентных смесей нефтепродуктов;

 применение разработанного способа для установления состава продуктов процессов переэтерификации с получением биодизельного топлива и продуктов термолиза с получением дистиллятов из фенольной смолы.

Использование указанных результатов позволит, ориентируясь на полученные результаты экспериментальных исследований по установлению углеводородного состава, получать более информативные данные о протекании технологических процессов.

Результаты использовались при выполнении НИР:

Договор о выполнении НИР № 21039хд от 05.04.2021 «Научное сопровождение комплекса перспективных работ по переработке углеводородных и техногенных ресурсов АО «ГК «ТИТАН».

Председатель комиссии Заместитель генерального директора по производству АО «Омский каучук» С.В. Сергеев Члены комиссии: Главный технолог-начальник технического отдела АО «Омский каучук» В.А. Лозанов Заместитель директора производственно-технического департамента АО «ГК «Титан», к.т.н. А.А. Душин