

На правах рукописи



Ефимов Игнатий Ильич

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

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Санкт-Петербург – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет»

Научный руководитель	доктор химических наук Поваров Владимир Глебович
Официальные оппоненты:	Викторов Алексей Исмаилович, доктор химических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор кафедры физической химии Кузнецов Владимир Владимирович, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В. И. Ульянова (Ленина)», профессор кафедры физической химии
Ведущая организация	Акционерное общество « Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти »

Защита состоится 13 декабря 2023 года в 15:30 часов на заседании диссертационного совета 24.2.383.02 созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Белоколонный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), <https://technolog.edu.ru/filecat/466>

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные печатью, просим отправлять по адресу: 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский проспект, дом 24-26/49 литера А, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Ученый совет, e-mail: dissowet@technolog.edu.ru

Автореферат разослан «24» октября 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Воронков Михаил Евгеньевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования:

В настоящий момент существует устойчивая 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 физико-химическую 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;
2. 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 *n*-алканов;

3. Использование 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 использован метод классического физико-химического моделирования, а также следующие физико-химические методы анализа: газовая хромато-масс 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы работы, сформулированы цель, идея, задачи и научная новизна работы, раскрыты теоретическая и практическая значимость, методология и методы исследования, соответствие паспорту специальности, положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов работы, личный вклад соискателя, данные о публикациях автора.

В первой главе представлен анализ проблем химического анализа среднедистиллятных нефтепродуктов и седиментационной устойчивости асфальтен-содержащих углеводородных систем. Для каждой из проблем приведен обзор существующих путей их решения. Установлено, что обе проблемы возможно свести к изучению фазовых равновесий с участием углеводородов. Приведен обзор моделей локального состава, а также их групповых модификаций. На основании приведенного обзора модель UNIFAC была выбрана в качестве наиболее подходящей для физико-химического моделирования данных систем.

Во второй главе описаны используемые экспериментальные и расчетные методы. Описаны все используемые образцы нефтепродуктов. Для расчетных методов приведены используемые формулы и наборы термодинамических параметров.

В третьей главе представлены результаты совместного использования модели UNIFAC и хромато-распределительного метода для идентификации гомологов полиароматических соединений в среднедистиллятных нефтепродуктах.

В четвертой главе представлены результаты использования модели UNIFAC для описания растворимости асфальтенов в углеводородных смесях на примере остаточного судового топлива.

В заключении изложены основные научные и практические результаты диссертации.

Основные результаты исследований отражены в следующих защищаемых положениях:

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

Для верификации результатов расчетов коэффициентов распределения необходимо иметь набор экспериментальных данных. С этой целью для уменьшения погрешностей экспериментального определения коэффициентов распределения в многокомпонентных смесях из-за наложения хроматографических пиков было предложено использовать метод множественного стандарта. В качестве внутренних стандартов выступали уже содержащиеся в нефтепродуктах простейшие представители гомологических рядов: нафталин, антрацен, пирен. Для каждого из них вычислялся коэффициент α :

$$\alpha = \frac{S_a^{st}}{S_h^{st}} \cdot K_p^{st} \quad (1)$$

где S_a^{st} – площадь пика внутреннего стандарта в богатой ацетонитрилом фазе; S_h^{st} – площадь пика внутреннего стандарта в богатой гексаном фазе; K_p^{st} – коэффициент распределения стандарта.

После усреднения α по всем внутренним стандартам рассчитывались коэффициенты распределения остальных веществ:

$$K_p = \frac{S_h}{S_a} \cdot \alpha \quad (2)$$

При экспериментальном определении 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. С использованием метода множественного стандарта были определены коэффициенты распределения в системе гексан/ацетонитрил для 21 индивидуального соединения: нафталин, 2-метилнафталин, 1-метилнафталин, 2-этилнафталин, 1-этилнафталин, бифенил, флуорен, 9-этилфлуорен, фенантрен, антрацен, пирен, дифенилметан, дибензофуран, дибензотиофен, 4-метилдибензотиофен, 1-метилдибензотиофен, 4-этилдибензотиофен, 2-этилдибензотиофен, 3-этилдибензотиофен, 1,2,3,4-тетрагидронафталин, карбазол. Помимо этого, также были определены усредненных коэффициенты распределения для 23 групп алкилпроизводных полиароматических соединений.

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

$$K_{p,i}^{calc} = \frac{\gamma_{i,\infty}^{\beta}}{\gamma_{i,\infty}^{\alpha}} \cdot \frac{v^{\beta}}{v^{\alpha}} \quad (3)$$

где $\gamma_{i,\infty}^{\alpha}$ и $\gamma_{i,\infty}^{\beta}$ – предельные коэффициенты активности i -го компонента в фазах α и β ; $K_{p,i}^{calc}$ – коэффициент распределения; v^{α} и v^{β} – молярные объемы сосуществующих фаз α и β .

Расчет предельных коэффициентов распределения происходил за счет экстраполяции коэффициентов активности на бесконечное разбавление.

Для определения наилучшего метода расчета коэффициентов распределения было использовано 5 наборов параметров для модели UNIFAC. В их число входят параметры, оптимизированные на равновесии жидкость – пар, жидкость – жидкость, предельных коэффициентах активности, а также модифицированные модели Дортмундского банка данных и Национального института стандартов и технологий США. Экспериментально определенные значения выступали в качестве эталонных. Путем сравнения расчётных значений коэффициентов распределения с экспериментальными было установлено, что наибольшей точностью в данной задаче обладает набор параметров, оптимизированных на данных равновесия жидкость – пар (VLE параметры).

Таблица 1 – Результаты расчета K_p для производных дибензотиофена

Вещество	Групповой состав	Экспериментальное значение K_p	Расчетное значение K_p
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

Взяв VLE параметры в качестве основных, на их основе были оптимизированы недостающие параметры межгруппового взаимодействия классической модели UNIFAC для групп THIORHEN и CCN. Для этого при помощи таблиц Бонди были рассчитаны параметры R и Q для подгрупп C4HS ($R=2.3586$, $Q=1.3$) и C4S ($R=2.1925$, $Q=1.02$). С использованием данных подгрупп, а также коэффициентов распределения производных дибензотиофена, оптимизационным путем были рассчитаны параметры межгруппового взаимодействия. Оптимальный параметр взаимодействия для пары CCN – THIORHEN равен -81.481 , а для пары THIORHEN – CCN равен 453.173 . Результаты расчетов с использованием полученных параметров представлены в таблице 1.

Таблица 2 – Сравнение расчетных значений коэффициентов распределения с экспериментальными

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
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

Рассчитанные с использованием полученных параметров коэффициенты распределения были сравнены с коэффициентами, полученными по модели LSER. Важность сравнения с моделью LSER обусловлена ее широкой распространенностью, и большим количеством доступных констант. При прямом сравнении модель UNIFAC показала большую точность, чем модель LSER (средняя абсолютная ошибка

0.08 и 0.36 соответственно, таблица 2). По модели UNIFAC были рассчитаны коэффициенты распределения для 96 индивидуальных представителей алкил производных полициклических ароматических соединений с различными комбинациями алкильных заместителей.

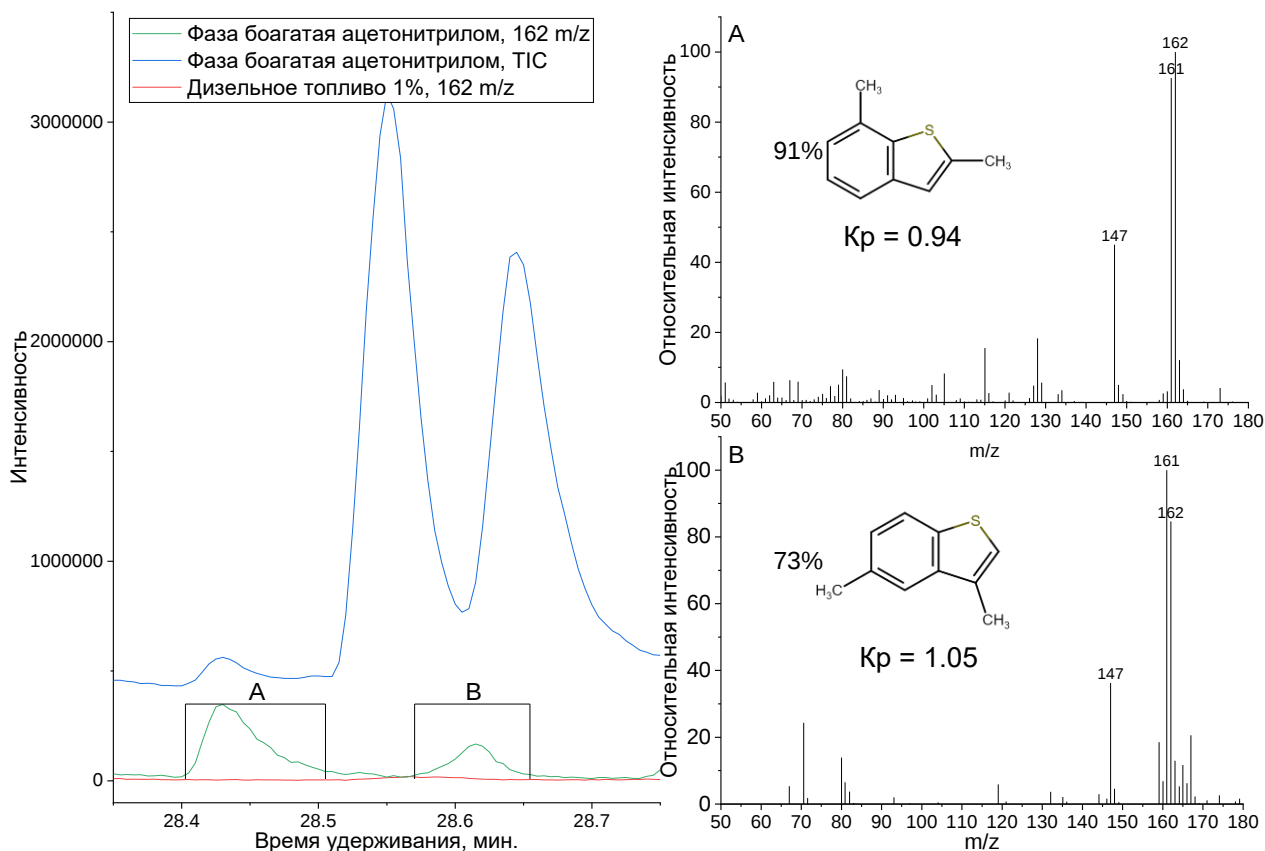


Рисунок 1 – Хроматограмма раствора и ацетонитрильной фазы экстракта прямогонной дизельной фракции в режимах ТИС и SIM, а также масс-спектры двух пиков диметилбензотиофена

Совместное использование расчетных значений коэффициентов распределения и данных хромато-распределительного метода позволяет получить дополнительный идентификационный признак в GC-MS анализе. Применимость предложенного метода продемонстрирована на примере исключения ложных идентификаций при анализе среднестиллятных нефтепродуктов. Помимо исключения ложных идентификаций данный метод можно использовать и при идентификации минорных компонентов, в случае перекрывания их пиков основными компонентами (рисунок 1). Применение данного метода позволяет увеличить точность идентификации, а значит и точность количественного определения ароматических соединений в хроматографическом анализе, что особенно важно для расчета растворимости асфальтенов в многокомпонентных системах.

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

Для практического применения модели UNIFAC в первую очередь необходимо знать групповой состав всех используемых веществ. В случае нефтепродуктов чаще всего происходит разделение на укрупненные фракции (псевдокомпоненты), а не на индивидуальные вещества. В данной работе для расчета растворимости асфальтенов в смесях судовых топлив предложен метод расчета усредненного UNIFAC-состава укрупненных фракций используемых компонентов. Расчет основан на совместном

использовании данных ЯМР и элементного анализа, а также молекулярной массы укрупненных фракций. Каждый используемый компонент судового топлива представлялся как сумма укрупненных фракции. Данные фракции в соответствии с SARA анализом подразделялись на насыщенные, ароматические, смолы и асфальтены. Для дистиллятных компонентов состав определялся методом GC-MS. Для остаточных компонентов UNIFAC-состав насыщенных, ароматических и смол рассчитывался по литературным данным ^{13}C -ЯМР анализа. Эти фракции представлялись суммой CH_2 и ACH групп для упрощения расчетов.

В случае асфальтенов асфальтены представлялись суммой 5 групп: CH_3 , CH_2 , CH , C , ACH и AC . С учетом данных физико-химического анализа их состав описывается следующей системой уравнений:

$$\begin{cases} 15N_{\text{CH}_3} + 14N_{\text{CH}_2} + 13N_{\text{CH}} + 12N_{\text{C}} + 13N_{\text{ACH}} + 12N_{\text{AC}} = M \\ N_{\text{CH}_3} + N_{\text{CH}_2} + N_{\text{CH}} + N_{\text{C}} + N_{\text{ACH}} + N_{\text{AC}} = N_{\text{C}} \\ 3N_{\text{CH}_3} + 2N_{\text{CH}_2} + N_{\text{CH}} + N_{\text{ACH}} = N_{\text{H}} \\ N_{\text{CH}_3} + N_{\text{CH}_2} + N_{\text{CH}} + N_{\text{C}} = N_{\text{C al}} \\ N_{\text{ACH}} + N_{\text{AC}} = N_{\text{C ar}} \end{cases} \quad (4)$$

где N_{CH_3} , N_{CH_2} , N_{CH} , N_{C} , N_{ACH} , N_{AC} – количество групп CH_3 , CH_2 , CH , C , ACH и AC соответственно; M – молекулярная масса асфальтена, г/моль; N_{C} и N_{H} – количество атомов углерода и водорода соответственно; $N_{\text{C al}}$ и $N_{\text{C ar}}$ – количество атомов алифатического и ароматического углерода соответственно.

Таблица 3 – Групповой состав псевдокомпонентов используемых нефтепродуктов

Объект	Псевдокомпонент	M_w , г/моль	Мольная доля	UNIFAC группы					
				CH_3	CH_2	CH	C	ACH	AC
ВакО	Насыщенные	262	0.393	0.0	18.7	0	0	0	0.0
	Арены	810	0.411	0.0	21.9	0	0	0	54.7
	Смолы	1179	0.123	0.0	49.1	0	0	0	40.9
	Асфальтены	1520	0.073	11.2	25.4	16.2	7.0	32.5	23.3
ВисО	Насыщенные	342	0.333	0.0	24.4	0	0	0	0.0
	Арены	468	0.510	0.0	12.6	0	0	0	31.6
	Смолы	600	0.097	0.0	25.0	0	0	0	20.8
	Асфальтены	2500	0.059	17.4	29.0	20.7	12.5	60.5	52.2
ТСП	Насыщенные	198	0.012	0.0	14.1	0	0	0	0.0
	Арены	264	0.705	0.0	7.1	0	0	0	17.8
	Смолы	403	0.184	0.0	16.8	0	0	0	14.0
	Асфальтены	450	0.099	0.8	6.1	2.7	0.0	14.7	11.3
ГДФ	Насыщенные	198	0.971	0.0	14.2	0	0	0	0.0
	Арены	264	0.029	0.0	3.2	0	0	0	16.0
ЛГКК	Насыщенные	198	0.667	0.0	14.1	0	0	0	0.0
	Арены	264	0.333	0.0	3.6	0	0	0	17.8

Данная система уравнений содержит в себе 5 уравнений с 6 неизвестными. При этом количество CH_3 рассчитывается из данных ЯМР и элементного анализа, что приводит к системе из 5 уравнений с 5 неизвестными, которая решалась численно. В качестве исследуемых компонентов судовых топлив были использованы пять образцов нефтепродуктов: вакуумный остаток (ВакО), остаток висбрекинга (ВисО), тяжелая смола пиролиза (ТСП), гидроочищенная дизельная фракция (ГДФ), легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК). Результаты расчета UNIFAC-состава данных нефтепродуктов продемонстрированы в таблице 3.

Расчет положения линии растворимости происходил с использованием уравнения Шредера. Согласно ему в условиях равновесия для твердого компонента i в равновесии с раствором выполняется следующее соотношение:

$$\ln(\gamma_i \cdot x_i) = -\frac{\Delta H_f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) \quad (5)$$

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 (растворимость); γ_i – коэффициент активности компонента в растворе.

Гомогенная область на диаграмме определялась из условия: концентрация асфальтена в системе < растворимость. Коэффициенты активности рассчитывались по классической и модифицированной модели UNIFAC. В качестве основных параметров расчета выступали теплота плавления асфальтена ΔH_f , температура плавления T_f , групповой состав и средняя молекулярная масса.

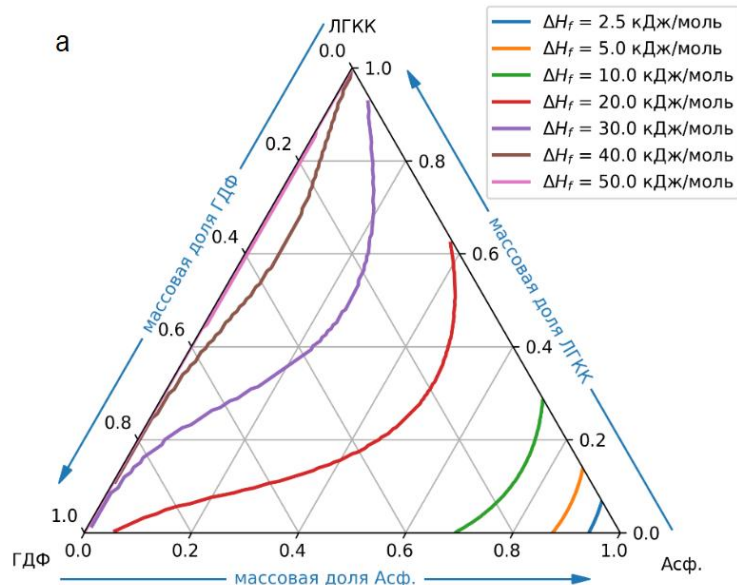


Рисунок 2а – Растворимость асфальтенов при различных значениях ΔH_f , Дж/моль.
Классическая модель UNIFAC (VLE)

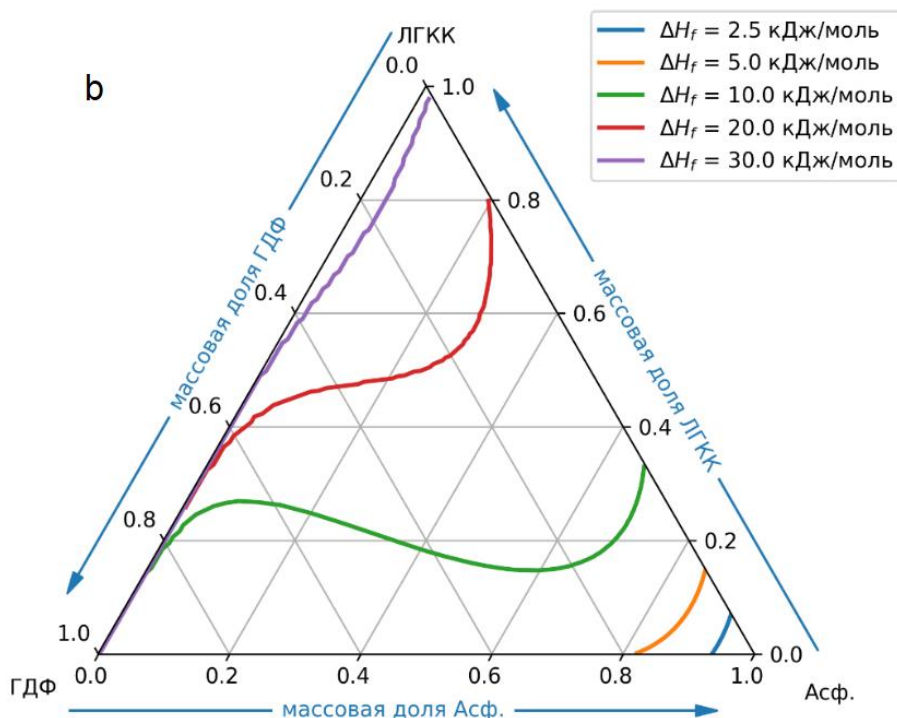


Рисунок 2б – Растворимость асфальтенов при различных значениях ΔH_f , Дж/моль.
Модифицированная модель UNIFAC (DOR)

Для выявления наиболее значимых параметров были проведены расчеты диаграмм растворимости чистых асфальтенов в тройных системах чистый асфальтен – ГДФ – ЛГКК. Было установлено, что наибольшее влияние на растворимость оказывает теплота плавления асфальтена (рисунки 2а и 2б). Причем для разных вариаций модели UNIFAC влияние параметра оказывается различным. Для классической модели заметная растворимость наблюдается при значениях 2.5-40.0 кДж/моль, для модифицированной 2.5-30.0 кДж/моль. Влияние температуры плавления в диапазоне 1500-3500 К оказывает заметно меньшее влияние на положение линии растворимости. Влияние соотношения групп АСН/АС в диапазоне 0.78-1.67 при прочих равных условиях, также оказывает слабое влияние на растворимость. Однако для модифицированной модели UNIFAC это влияние значительно сильнее, чем для классической, что говорит о ее большей чувствительности к вариации структуры асфальтена.

Для определения теплоты и температуры плавления реальных асфальтенов была составлена база данных, состоящая из 159 соединений различных классов с экспериментально определенными ΔH_f и T_f . Для расчета температуры плавления была предложена регрессионная формула, которая была получена методом многомерной линейной регрессии с L2 регуляризацией:

$$T_f = 0.923 \cdot M_w + 161.596 \cdot C/H + 3.321, \quad R^2 = 0.88 \quad (6)$$

где T_f – температура плавления, К; M_w – молекулярная масса, г/моль; C/H – отношение углерод / водород.

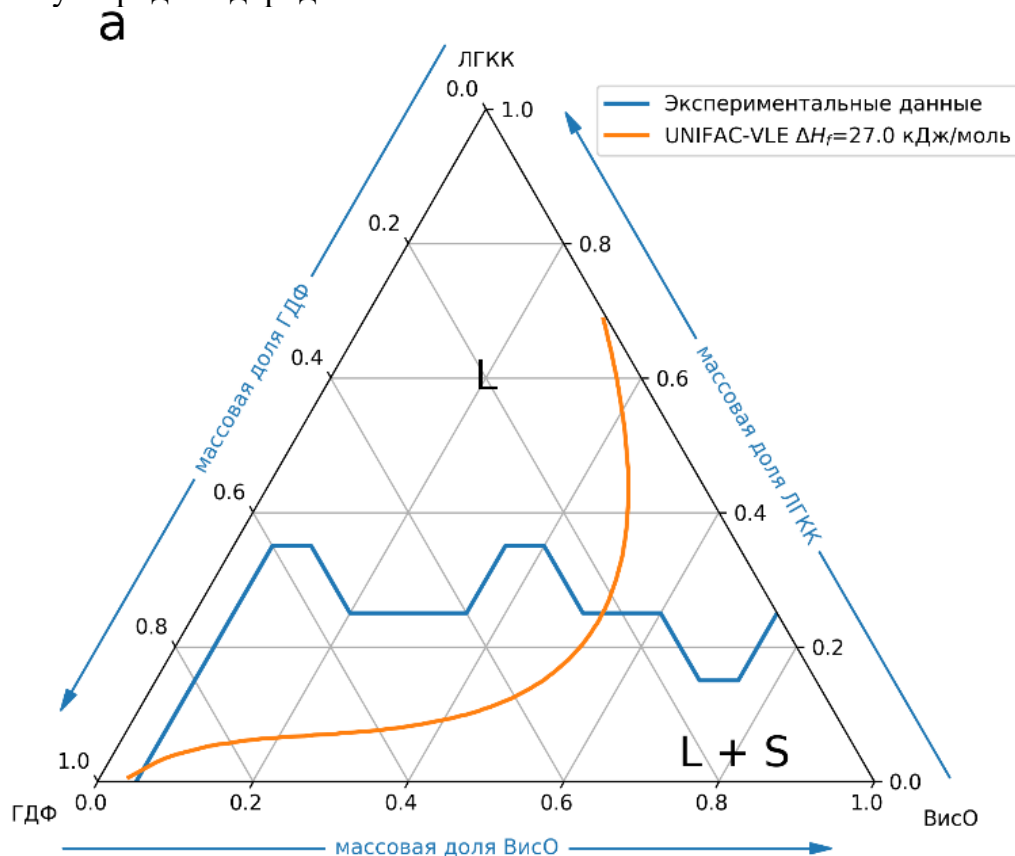


Рисунок 3а – Диаграмма растворимости асфальтенов в смеси ГДФ-ЛГКК-ВисО построенная с использованием классической модели UNIFAC

b

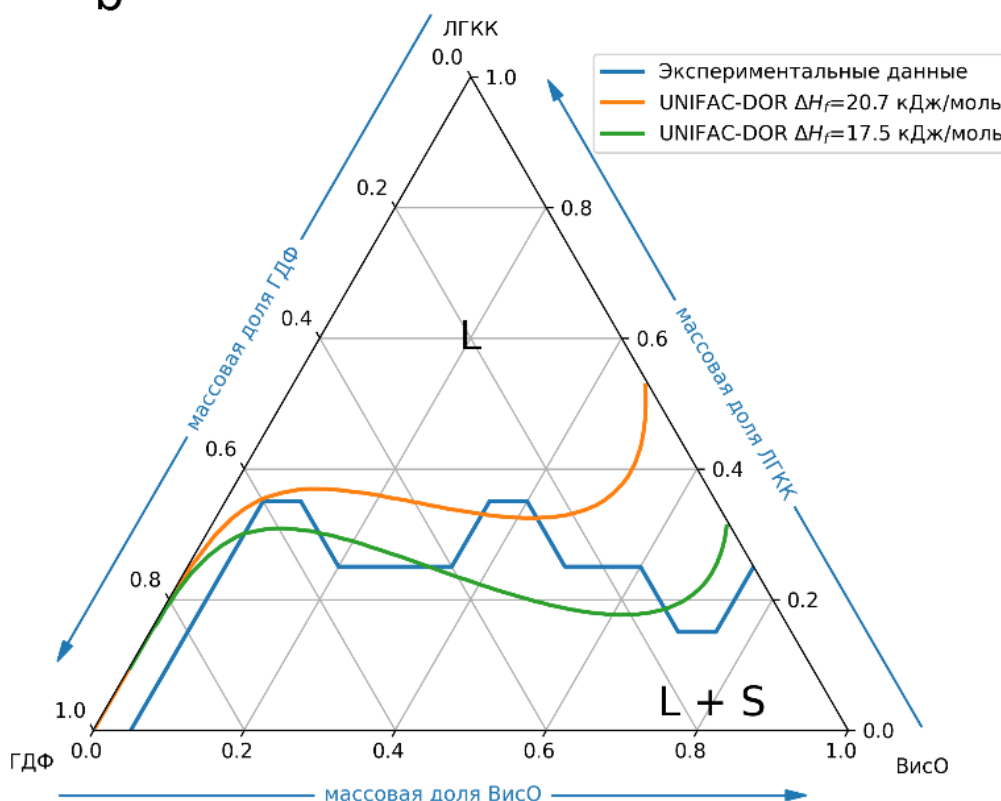


Рисунок 3b – Диаграмма седиментационной устойчивости смеси ГДФ-ЛГКК-ВисО построенная с использованием модифицированной модели UNIFAC

Попытки расчета ΔH_f с помощью многомерной линейной регрессии и нейронных сетей приводили к R^2 в диапазоне 0.3-0.4 единицы. По этой причине данный параметр оптимизировался по построенным экспериментально диаграммам растворимости асфальтенов в тройных системах. Для верификации модели было произведено сравнение результатов расчета диаграмм седиментационной устойчивости с использованием классической и модифицированной моделей UNIFAC с экспериментальными данными (рисунки 3a и 3b). В результате было установлено, что классическая модель не позволяет правильно описать форму и положение линии растворимости, в то время как модифицированная модель позволяет в полной мере описать сложную форму линии.

Для полученной модели был произведен анализ влияния параметров компонентов судовых топлив на диаграмму растворимости асфальтенов. В результате расчетов было установлено, что влияние состава дистиллятных фракций, соотношения SARA компонентов и количества асфальтенов в остаточном нефтепродукте хорошо согласуется как с экспериментальными данными, так и с теоретическими представлениями.

На основании полученных результатов сделан вывод, что наиболее рациональным путем применения полученной модели является расчет UNIFAC-состава укрупненных фракций используемых нефтепродуктов по данным физико-химического анализа с последующим оптимизационным определением теплоты плавления асфальтена по ограниченному набору точек бинарных систем. Использование ограниченного набора точек позволяет значительно снизить требуемое количество экспериментов, а предложенная модель позволяет учитывать влияние свойств сырья на область стабильности без дополнительных экспериментов.

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.

Выполненные исследования обобщаются следующими пунктами:

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

2. 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 групп CCN – TIOPHEN 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;

3. На примерах хроматографического анализа нефтепродуктов продемонстрированы возможности совместного использования модели UNIFAC и хромато-распределительного метода для идентификации полициклических и гетероатомных соединений нефтепродуктов. Использование данной комбинации методов позволяет снизить число ложных идентификаций, а также идентифицировать минорные компоненты за счет дополнительного расчетного идентификационного признака – коэффициента распределения;

4. Разработан метод расчета группового UNIFAC-состава компонентов остаточных судовых топлив по данным следующих физико-химических методов анализа: ЯМР, элементный, SARA, GC-MS, криоскопия. Полученные групповые составы можно использовать для расчета состава укрупненных фракций нефтепродуктов по SARA классификации. Использование укрупненных фракций позволяет значительно упростить моделирование равновесий твердое – жидкость в углеводородных системах;

5. На основе группового состава укрупненных фракций была разработана термодинамическая модель седиментационной устойчивости асфальтен-содержащих многокомпонентных смесей нефтепродуктов. Основным оптимизационным параметром 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 ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

1. **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.

2. Smyshlyaeva, K.I. Influence of asphaltenes on the lowsulphur residual marine fuels' stability / K.I. Smyshlyaeva, V.A. Rudko, V.G. Povarov, A.A. Shaidulina, **I. Efimov**, R.R. Gabdulkhakov, I.N. Pyagay, J.G. Speight // Journal of Marine Science and Engineering. – 2021. – Vol. 9, № 11. – P. 1235-1248.

3. **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.

4. 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. 1017-1031.

5. Povarov, V. G. Use of the UNIFAC model in the calculation of physicochemical properties of ecotoxigants for technological and ecoanalytical purposes / V. G. Povarov, **I. I. Efimov** // Journal of Mining Institute. – 2023. – Vol. 260 – P. 238-247.

6. **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.

Патенты:

7. 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.

Публикации в прочих изданиях:

8. **Efimov, Ignaty.** Pytherm: An open-source scientific tool for thermodynamic modeling // Zenodo. – [Geneva], 2023. – 1 May. – DOI: 10.5281/zenodo.7883040.