

3. Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2018. – 334 с.

4. Реймерс Н.Ф. Природопользование: Словарь-справочник. – М.: Мысль, 2019. – 637 с.

5. Meadows D.H., Randers J., Meadows D.L.э. The Limits to Growth: The 30-Year Update. – Chelsea Green Publishing, 2020. – 338 p.

УДК 665.754:006.354

Кузьмин К.А., Рудко В.А.

(Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II)

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СТАБИЛЬНОСТИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ

С увеличением глубины переработки нефти, а также повышением доли тяжелых нефтей в балансе НПЗ все более актуальным становится вопрос об обеспечении стабильности углеводородных систем. Использование тяжелых нефтяных остатков термических, каталитических и гидрокаталитических процессов в производстве высококачественных углеродных материалов и остаточного судового топлива сопряжено со значительными ограничениями, вызванными выпадением в осадок асфальтенов — поликонденсированных ароматических соединений, нерастворимых в н-алканах.

Для характеристики стабильности углеводородных систем на практике наиболее точным методом является определение общего осадка методом горячего фильтрования, также применяют толуольный или ксилольный эквивалент. Однако определение стабильности УВ систем данными методами требуют значительных трудовых и временных затрат, что не позволяет оперативно изменять состав потоков на НПЗ или разрабатывать новые рецептуры сырья для процессов переработки тяжелых нефтяных остатков [1].

Существующие методы моделирования и прогнозирования стабильности углеводородных системы представляют собой либо регрессионные или нейросетевые модели, позволяющие на основе ограниченной информации прогнозировать стабильность отдельных УВ систем [2], либо молекулярные модели, способные рассчитывать структурные параметры агрегатов асфальтенов [3]. Все эти способы не лишены недостатков, регрессионные или нейросетевые модели не учитывают

структурно-групповой состав компонентов и требуют значительной обучающей выборки для достижения необходимой точности. Молекулярные модели слишком сложны и для расчета стабильности многокомпонентной системы потребуют точного определения состава и параметров взаимодействия сотен веществ.

Таким образом, целью данной работы является разработка детерминированной термодинамической модели прогнозирования стабильности УВ систем, содержащих асфальтены.

В основе термодинамической модели уравнение Шредера - Ле Шателье, модифицированное для применения к реальным системам путем ввода в него коэффициента активности γ_i . Расчет коэффициента активности производился с помощью групповой термодинамической модели UNIFAC на основе данных о составе каждого компонента УВ системы, определенного методами CHNS-анализа (W_C , W_H , W_N , W_S) ЯМР спектроскопии, криоскопии и SARA-анализа. Температура плавления (T_{fus}) асфальтенов определялась по групповой модели Джобака, а энтальпия плавления (H_{fus}) рассчитывалась по растворимости асфальтенов в бензоле, таким образом достигалась высокая точность измерений и учитывались особенности строения асфальтенов различного генезиса.

После определения структурно-группового состава и термодинамических параметров каждого компонента системы, уравнение Шредера - Ле Шателье решалось итерационным методом Ньютона и находилось значение мольной растворимости асфальтена $x_{sol i}$. Далее рассчитывалась массовая растворимость асфальтена в УВ системе и путем вычитания массовой растворимости из исходной массовой доли асфальтена находилась доля асфальтена, выпавшего в осадок. Далее путем суммирования доли осадков асфальтенов находился общий расчетный осадок (total sediment calculated — TSC), являющийся показателем стабильности углеводородной системы, аналогом TSA — общего осадка после старения. Термодинамические расчеты проводились с использованием библиотеки Thermo для языка Python [4]. Общая схема предлагаемой модели представлена на рисунке 1.

Для верификации результатов моделирования были приготовлены 15 образцов остаточных судовых топлив, включающих тяжелые газойли замедленного коксования (ТГЗК) и кат. крекинга (ТГКК), мазут (М), гудрон (Г), асфальт (асф), гидроочищенный вакуумный газойль (ГОВГ) и остаток гидрокрекинга (ОГК). Состав исследованных УВ систем, результаты расчета TSC и определения TSA представлены в таблице 1.

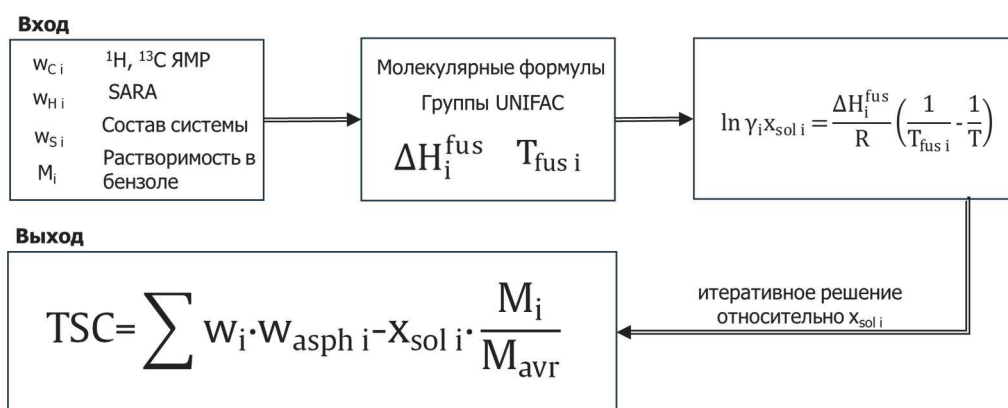


Рисунок 1 – Общая схема термодинамической модели

Таблица 1 – Результаты определения стабильности УВ систем

№	Состав образца, % масс.							TSA, % масс.	TSC, % масс.
	ТГЗК	ТГКК	М	ГОВГ	Г	Асф	ОГК		
1	15	15	5	15	0	20	30	0.377±0.004	0.423
2	15	15	5	15	20	0	30	0.492±0.015	0.432
3	15	15	5	15	10	10	30	0.382±0.027	0.327
4	15	15	5	15	0	25	25	0.138±0.011	0.112
5	15	15	5	15	25	0	25	0.246±0.004	0.269
6	5	5	5	35	10	10	30	0.350±0.027	0.395
7	10	10	5	25	10	10	30	0.354±0.025	0.373
8	20	0	5	20	15	15	25	0.034±0.001	0.072
9	0	20	5	20	15	15	25	0.023±0.003	0.049
10	5	5	5	20	20	20	25	0.584±0.030	0.502
11	9	31	0	35	10	10	5	0.064±0.003	0.086
12	9	31	0	25	5	15	15	0.057±0.003	0.046
13	10	40	5	30	0	15	0	0.058±0.002	0.041
14	14	31	0	35	5	10	5	0.038±0.002	0.029
15	0	30	15	40	0	15	0	0.039±0.001	0.048

Для оценки полученных результатов построим корреляционный график зависимости экспериментально определенного общего осадка (TSA) от расчётного (TSC), результаты представлены на рисунке 2.

По результатам верификации модели можно видеть, что в диапазоне стабильности от 0 до 0,5 % масс. TSA, разработанная модель показывает высокую степень детерминированности ($R^2=0.98$). Стоит отметить, что составы УВ систем для верификации подбирались таким образом, чтобы оценить возможности системы по прогнозированию сложных взаимодействий между компонентами. Показательным является пример с образцами 1 и 4 (табл.1), можно видеть, что несмотря на увеличение доли асфальта в составе, стабильность системы

значительно повышается из-за снижения доли ОГК: TSA уменьшается с 0,377 до 0,138 % масс., разработанная модель учитывает изменение доли насыщенных компонентов и TSC также снижается с 0,423 до 0,112 % масс.

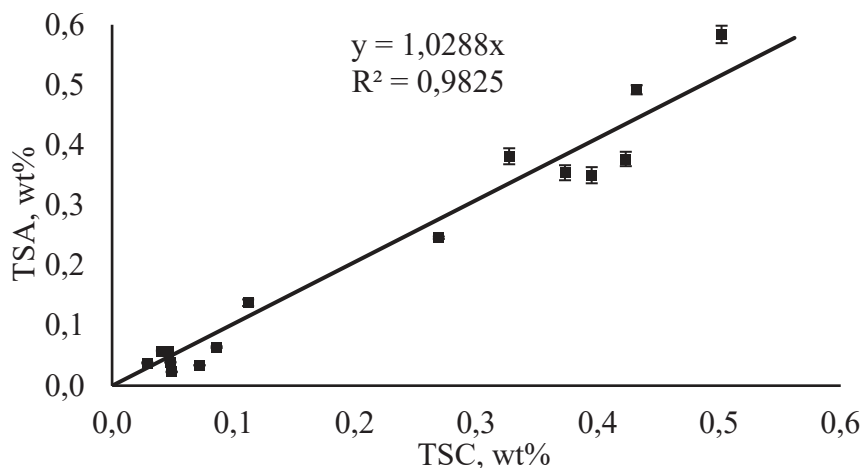


Рисунок 1 – Корреляция между TSA и TSC

Таким образом, разработанная детерминированная термодинамическая модель прогнозированная стабильности УВ систем показала высокую степень достоверности, которой удалось достичь за счет использования уравнения Шредера- Ле Шателье и групповых моделей Джобака и UNIFAC, а также точного определения структурно-группового состава и термодинамических параметров компонентов системы. Данная модель может быть использована для прогнозирования стабильности системы, содержащей углеводороды различного генезиса в том числе в условиях изменения температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mitusova T. N. и др. Influence of dispersing additives and blend composition on stability of marine high-viscosity fuels // Journal of Mining Institute. Saint-Petersburg Mining University, 2017. Т. 228. С. 722–725.
2. Sotirov S. и др. Heavy Fuel Oil Quality Dependence on Blend Composition, Hydrocracker Conversion, and Petroleum Basket // Fuels. 2025. Т. 6, № 2. С. 43.
3. Saboor A. и др. Performance of asphaltene stability predicting models in field environment and development of new stability predicting model (ANJIS) // J Pet Explor Prod Technol. 2022. Т. 12, № 5. С. 1423–1436.
4. Caleb Bell and Contributors (2016-2024). Thermo: Chemical properties component of Chemical Engineering Design Library (ChEDL) <https://github.com/CalebBell/thermo>.