



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ ИМ. Н.Н. СЕМЕНОВА РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК



ОТДЕЛ СПЕЦИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ

**РАЗРАБОТКА СПОСОБОВ И ТЕХНОЛОГИЙ
ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ПРОДУКТОВ
МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ОСТАТКОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И ЛЕСОХИМИИ
В РАМКАХ СОЗДАНИЯ ЛАБОРАТОРИИ СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

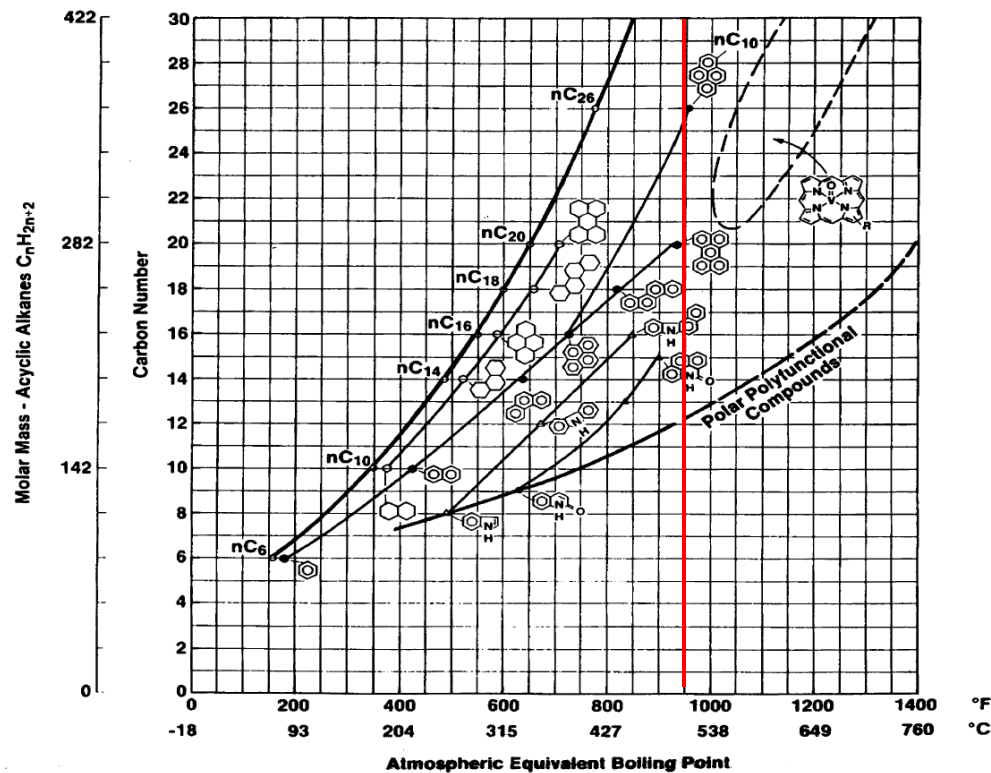
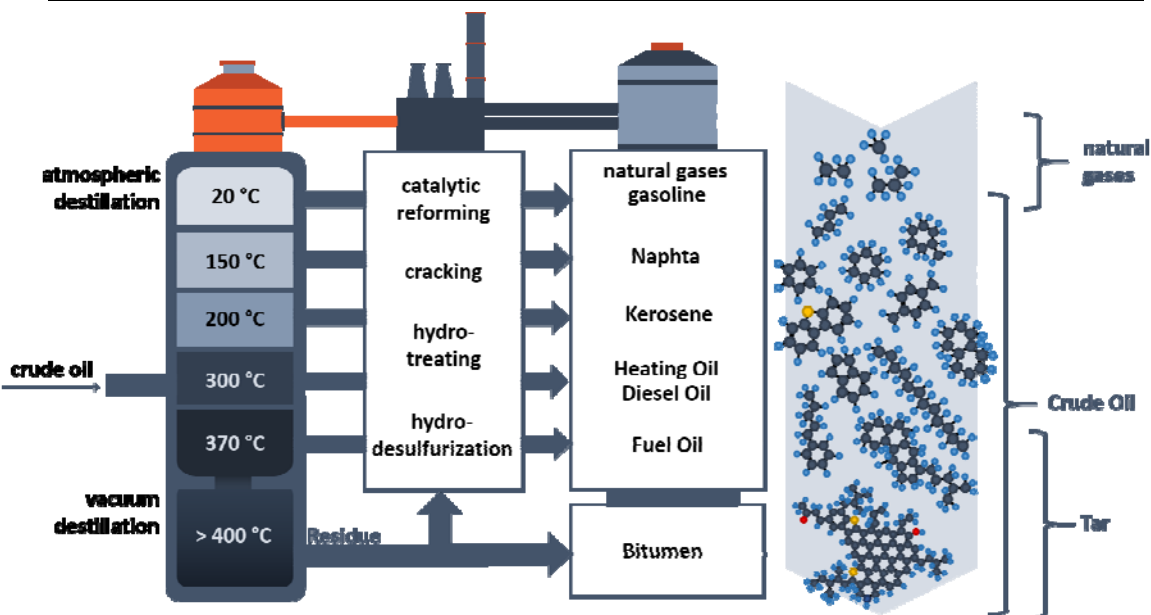
МАГОМЕДОВ Р.Н., С.Н.С., К.Т.Н.

Москва
апрель 2024

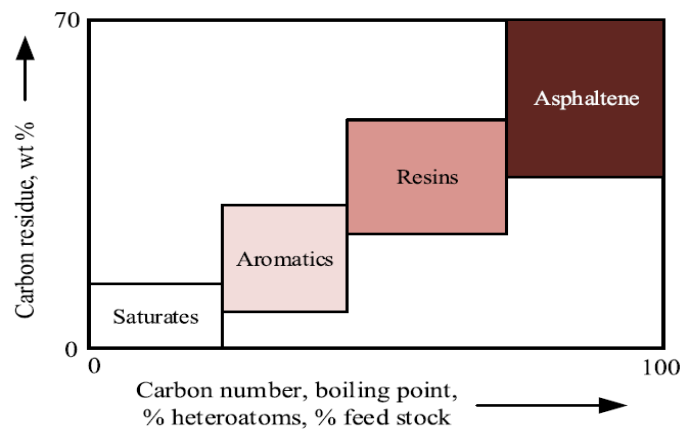
Структура доклада

- Нефтяные остатки и использование СКФ для их СДА
- Перспективы развития малотоннажной химии
- Разработка способов:
 1. Получения углеродного волокна из смеси ПАН с асфальтом СДА
 2. Получения ценных нефтепродуктов и композитных материалов из деасфальтизата
 3. Получение лесохимической продукции и композитных материалов из таллового масла
- Разработка технологии непрерывного процесса СКЭФ

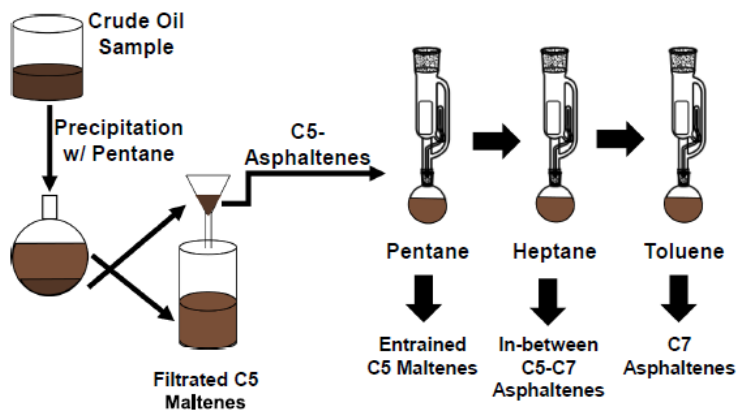
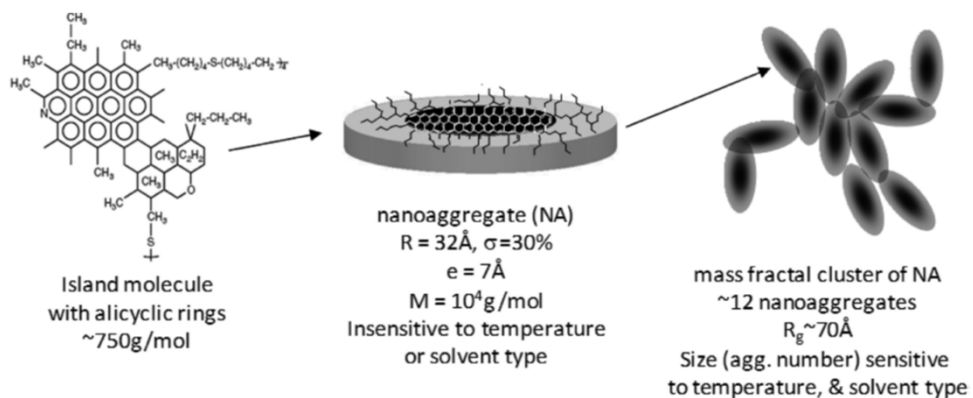
Свойства различных фракций нефти



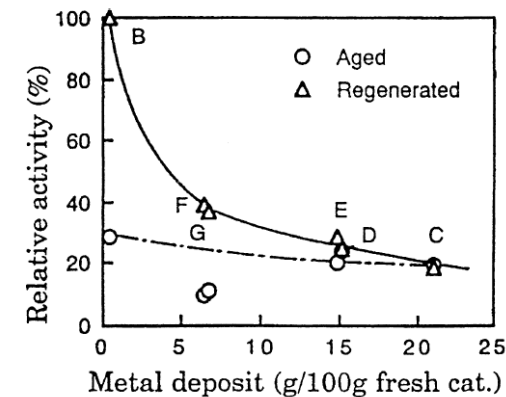
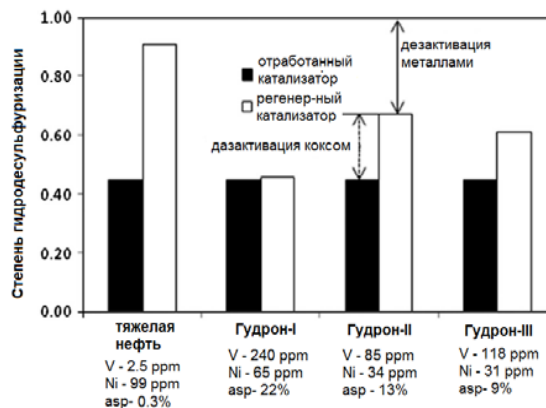
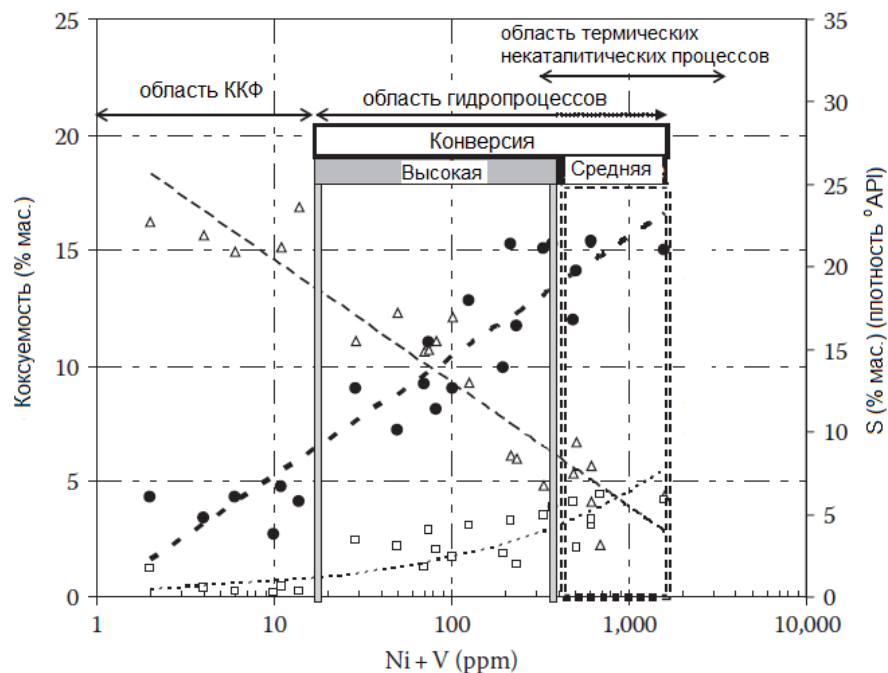
Characteristics	Light gasoline	Heavy gasoline	Kerosene	Diesel oil	Residue
Cut °C	30 - 80	80 - 180	180 - 260	260 - 350	Over 500
Volume %	2	4	17	24	53
Density gm./cc	0.68	0.74	0.80	0.86	1.065
API	75.5	58.5	45	32	2
Viscosity (100 °C) cSt	0.8	1.5	1.6	1.1	2600
Molecular weight.	75	117	175	225	560
Sulfur content wt. %	0.05	0.1	0.5	3.35	5.9



Асфальтены, их свойства и влияние на глубокую переработку нефти

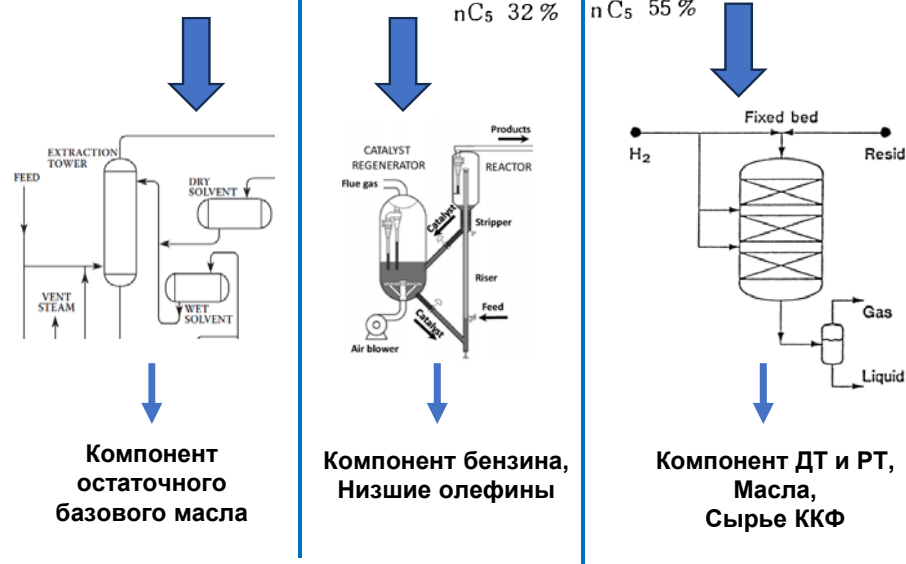
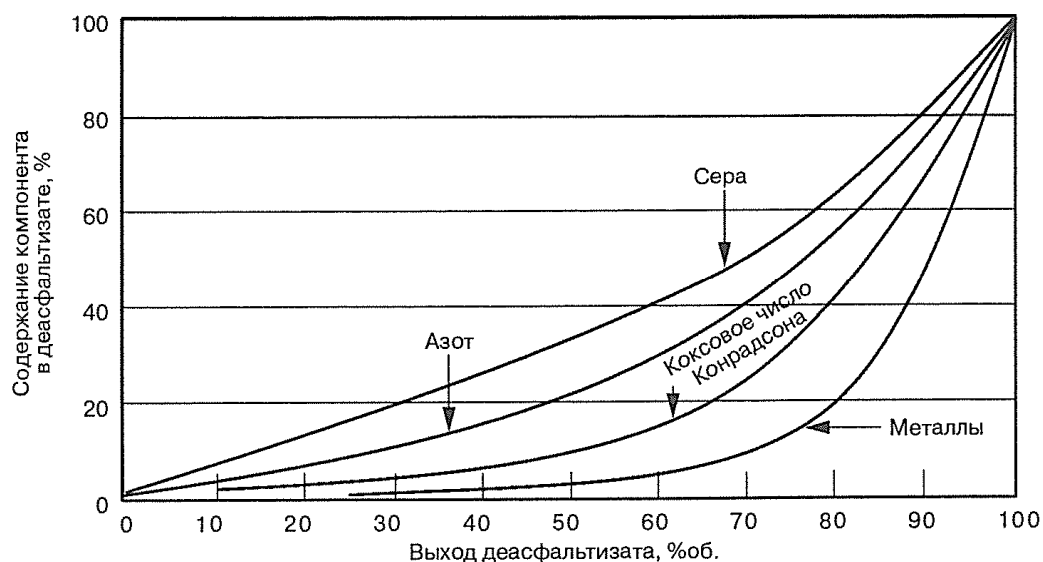
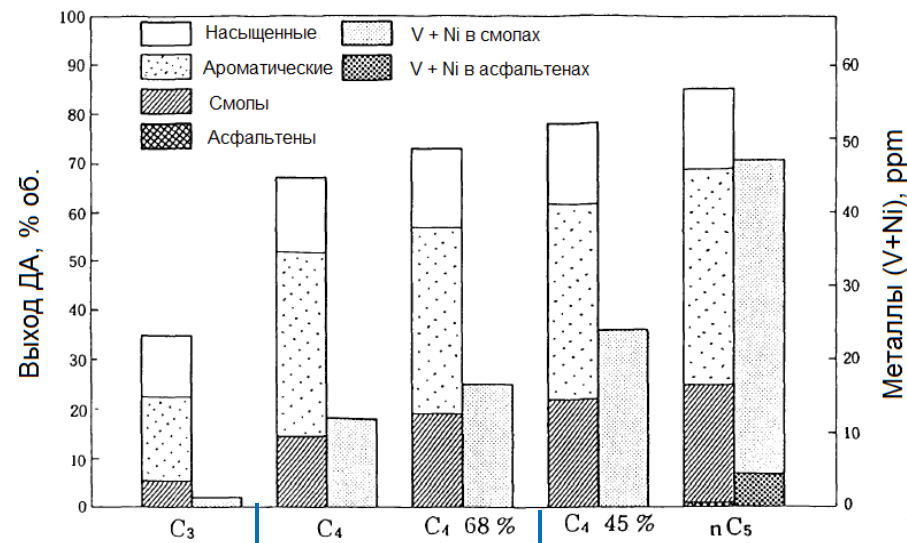


(□) – содержание серы; (●) – коксуемость; (Δ) – плотность (°API)

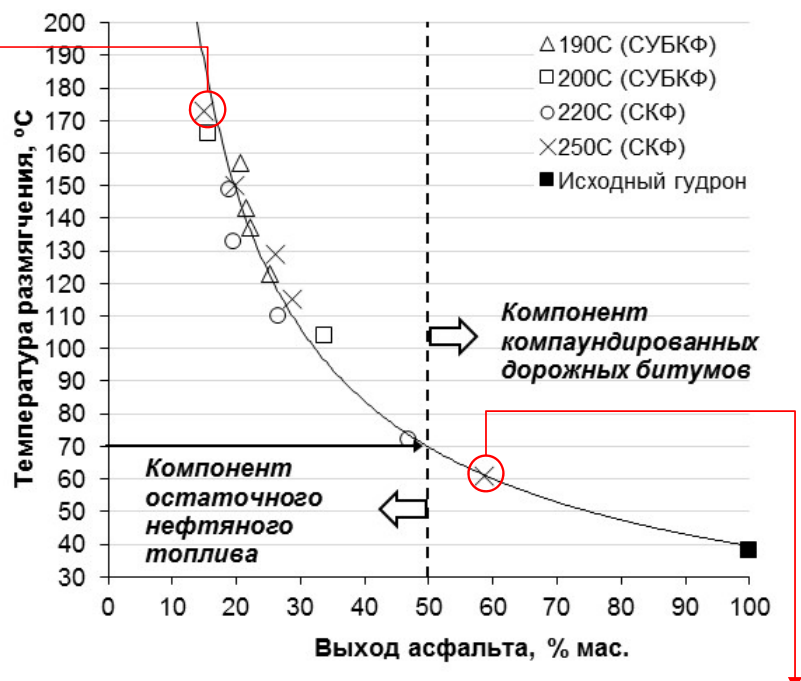


Влияние типа растворителя на выход и свойства ДА в традиционном процессе СДА

Показатели*	пропан	изобутан	н-бутан	н-пентан
Температура кипения, °C	-42	-11.7	-0.5	36
Молекулярная масса	44	58	58	72
Параметр растворимости (δ) при 25°C, (МДж/м ³) ^{1/2}	13.1	13.4	14.1	14.5
Растворяющая способность растворителя				
Критические параметры:				
Температура, °C	96.7	134.6	152	196.6
Давление, бар	42.5	36.3	38	33.7



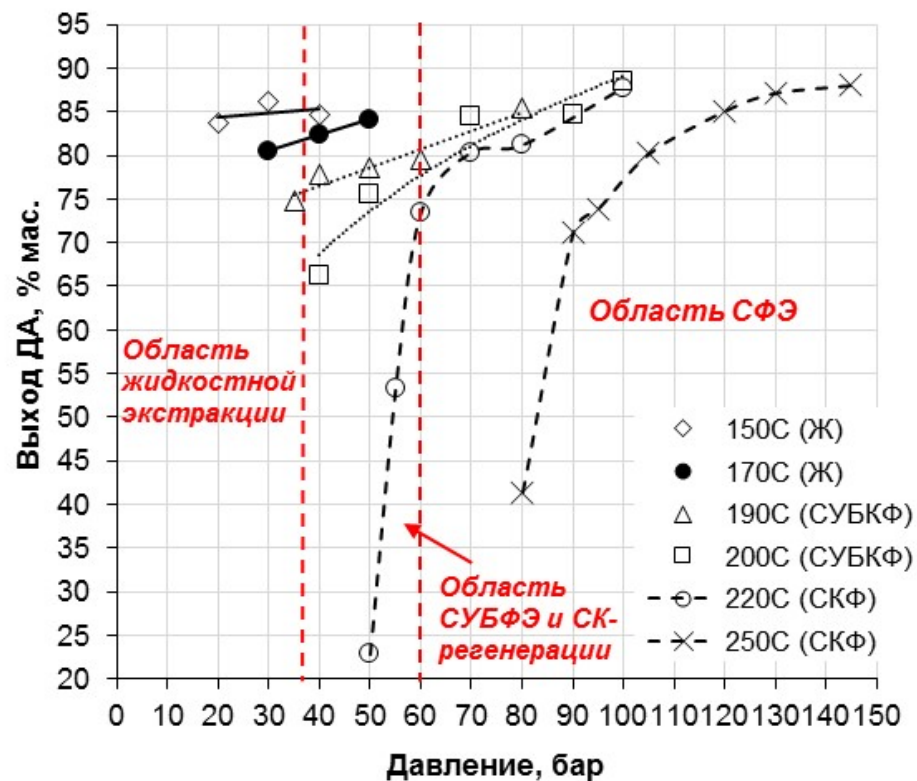
Регулирование выхода и направления использования асфальта при СДА пентаном*



Гранулированный асфальт



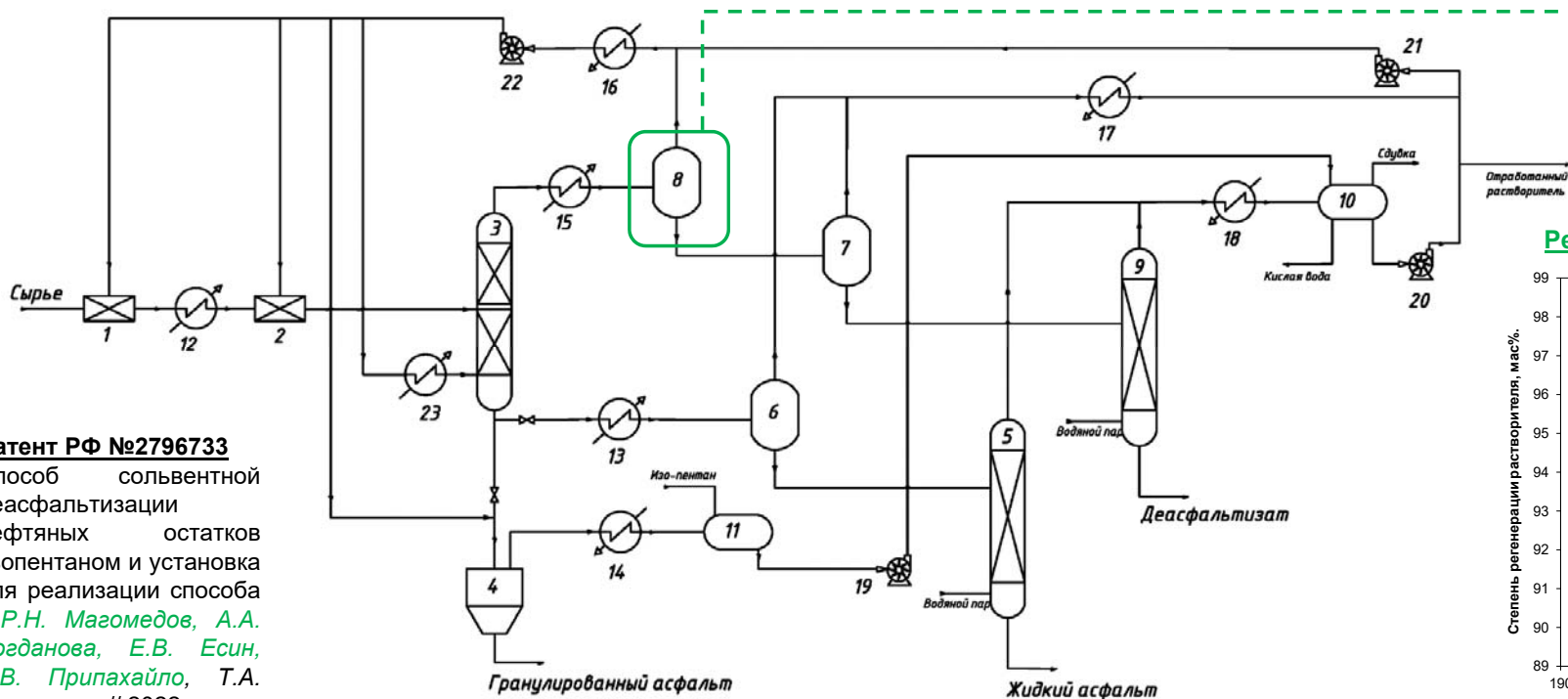
Компонент нефтяного битума



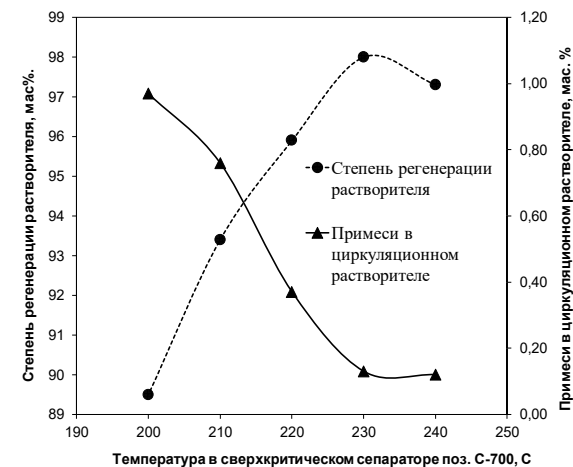
Возможность регулирования выхода, качества и направлений использования асфальта изменением параметров сверхкритического процесса, а не типа используемого растворителя

*Р.Н. Магомедов, А.В. Припахайло, Т.А. Марютина // ХТТМ. 2018. № 6. С. 32-40

Технология СДА тяжелого нефтяного сырья изопентаном



Регенерация в СК-сепараторе (поз.8)



Патент РФ №2796733

Способ сольвентной деасфальтизации остатков нефтяных остатков изопентаном и установка для реализации способа / Р.Н. Магомедов, А.А. Богданова, Е.В. Есин, А.В. Припахайло, Т.А. Марютина // 2022.

Свойства	Схема противоточной экстракции	Схема «смеситель-отстойник» с одним статическим смесителем	Схема «смеситель-отстойник с двумя статическими смесителями
Деасфальтизат			
Выход, % мас.	82	92	85
Содержание С7-асфальтенов, %мас.	0,57	0,62	0,09
Степень деметаллизации, % мас.	52	40	63
Степень удаления коксового остатка, % мас.	33	30	52
Асфальт			
Содержание металлов (V+Ni), г/т	880	1509	1248
Температура размягчения, °С	100	206	202

Сравнение технологических решений известных процессов С5 СДА

	KBR (ROSE)	Well Resources (Selex Asp.)	UOP\Foster Wheeler	Axens\IFP (Solvahl)	СДА Татнефть
Организация блока экстракции					
Схема экстракции	Прямоточная или комбинированная схема (прямоточная и противоточная экстракция)	Комбинированная схема (прямоточная и противоточная экстракция)	Противоточная экстракция	Противоточная или прямоточная экстракция	Прямоточная или комбинированная схема (прямоточная и противоточная экстракция)
Соотношение P/C на первичное смешение (об)	-	-	-	-	не более 2
Соотношение P/C на прямоточную экстракцию (об)	-	6-10	-	-	не менее 4
Соотношение P/C на противоточную экстракцию (об)	-	1-2,5	-	-	не более 2
Общее количество теоретических ступеней экстракции	не менее 1	2	-	-	1-3
Особенности технологии					
СКР	+	+	+	+	+
Гранулирование асфальта		+			+
Производство жидкого асфальта	+		+	+	+
Более одного смесителя в блоке экстракции					+
Трехконтурная система регенерации растворителя					+
Энергозатраты					
Топливо, ГКал/т	0,099-0,139		0,093-0,127		0,096-0,121
Электроэнергия, кВт/т	~12		10-12		13-13,7
Водяной пар, кг/т	36		33		15,6-20,6

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОДХОДОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ
ЭКСТРАКЦИИ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ В
МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ**

Малотоннажной химия в РФ

Доля малотоннажной химии в общем объеме производства продукции химического комплекса*



Отсутствие производства малотоннажной химии критически сдерживает развитие экономики страны



- Отсутствие полноценной инфраструктурной, ресурсной, инжиниринговой, кадровой базы для малотоннажного производства, а также химических продуктов для смежных отраслей
- Невозможность восстановления отдельных производств без восстановления единого цикла МСХТ



В 2017 году в рамках «дорожной карты»** по развитию производства малотоннажной химии в Российской Федерации на период до 2030 года определен перечень из 27 основных продуктовых сегментов, взятый за основу приоритетности при разработке «дорожной карты», в который вошли такие продукты как:

- прочие пластики и каучуки специального назначения;
- высокотехнологичные полимеры;
- строительные добавки;
- клеи, герметики, нефтеполимерные и синтетические смолы;
- добавки для пластиков и каучуков прочие;
- специальные лубриканты и технические жидкости;

*данные Министерства промышленности и торговли РФ,

**План мероприятий ("дорожная карта") по развитию производства малотоннажной химии в РФ на период до 2030 года. Утвержден распоряжением Правительства РФ от 15 декабря 2017 г. № 2834-р

Специфика малотоннажной химии

- **Научоемкая отрасль.** Высокая доля инновационных продуктов.
- **Рынок МТХ глобален.** Отечественные компании во всех сегментах конкурируют с мировыми лидерами, такими как BASF, DOW, Henkel , Akzo Nobel и др.;
- **Периодические производственные процессы и небольшой размер партий.** Производство до 10 000 тонн в год;
- **Широкая номенклатура.** Самые успешные производители МТХ в РФ уступают в сотни и тысячи раз количеством выпускаемой номенклатуры продуктов в сравнении с международными концернами;
- **Поиск сырьевой базы и возможность обеспечения низкой себестоимости производства.** Производителям приходится или закупать сырье в «дружественных странах», или выстраивать производственный цикл «с нуля».

Потенциальное сырьё для получения ценных продуктов



Талловое масло является многотоннажным **побочным продуктом** сульфат-целлюлозного производства



Флотореагент для обогащения полезных ископаемых



Компонент смазочно-охлаждающих жидкостей



Эмульгирующий компонент буровых растворов

- ❑ Низкая стоимость – побочный продукт;
- ❑ Ограниченная область применения;
- ❑ Низкое содержание в конечных продуктах;
- ❑ Ограниченный рынок

Гудрон является высококипящим ($T_{\text{кип}} > 500^{\circ}\text{C}$) остатком процесса вакуумной ректификации нефти



Компонент твердых топлив или сырья с получением нефтяного кокса




Компонент или сырьё для производства нефтяных битумов или битумных вяжущих, мастик


- ❑ Низкая стоимость – побочный продукт;
- ❑ Большие объемы выбросов при сжигании;
- ❑ Низкое качество битумов дорожных (БНД);
- ❑ Снижающийся спрос в условиях развития низкоуглеродной энергетики

Цель и задачи в рамках Проекта

Цель исследований

Разработка способов и технологий получения ценных продуктов малотоннажной химии с использованием остатков нефтепереработки и лесохимии

Основные задачи

- 
- Разработка способа получения углеродных волокон с использованием композиций на основе смесей полиакрилонитрила (ПАН) и асфальта СДА;
 - Получение компонентов масел-пластификаторов на основе легкой фракции деасфальтизата;
 - Получение компонента нефтеполимерных или синтетических смол, строительной добавки на основе тяжелой фракции деасфальтизата;
 - Разработка способа селективной экстракции фракции жирных кислот и фракционирования таллового масла.

Потенциальная схема разделения продукции лесохимии и нефтяных остатков

Лесохимические объекты



Сырое талловое масло

Нефтяные объекты



Гудрон



Растворитель

Сверхкритическая экстракция и фракционирование

Сверхкритическая экстракция и фракционирование



Талловый пек



Фракция жирных кислот



Фракции дистиллированного таллового масла



Деасфальтизат



Тяжелый деасфальтизат



Легкий деасфальтизат



Асфальт

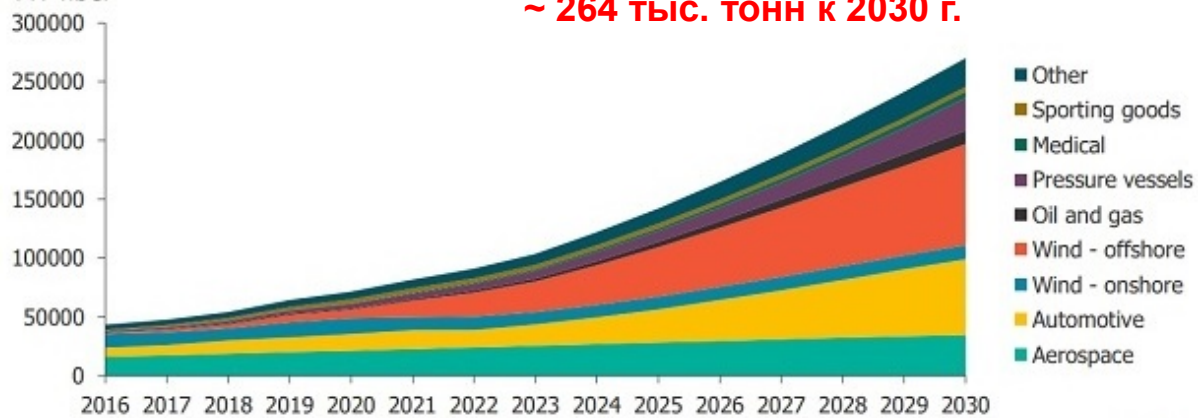
Нефтяные объекты

**РАЗРАБОТКА УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ИЗ
РАСПЛАВА СМЕСИ СОПОЛИМЕРА
ПАН С АСФАЛЬТОМ СДА**

Перспективы производства и спроса на углеродные волокна

Carbon fiber market

MT fiber



Спрос на углеродные волокна достигнет
~ 264 тыс. тонн к 2030 г.

Углеродное волокно

- ✓ Высокое соотношение прочности к весу;
- ✓ Высокая прочность на растяжение;
- ✓ Низкое тепловое расширение;
- ✓ Долговечность;
- ✓ Коррозионная стойкость;
- ✓ Радиопрозрачность;
- ✓ Электропроводность;
- ✓ Ультрафиолетовое сопротивление.



PAN Carbon Fiber Fabrication Process



Polymerization	Wet Spinning	Thermal Stabilization	Carbonization	Post-Treatment
\$5.73/kg	\$3.23/kg	\$2.41/kg	\$4/kg	\$1.44/kg

Total
\$16.81/kg

«...чтобы использовать композиты из углеродного волокна для снижения веса кузова автомобиля.....цена не выше 10 долларов за кг»

Цели и задачи в рамках разработки способа получения УВ

Потенциальный потребитель и Соисполнитель:



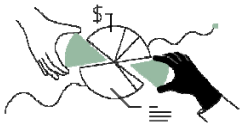
ЮМАТЕКС
РОСАТОМ

АО «Юматекс» Госкорпорации «Росатом»

Основные задачи

1. Оптимизация параметров процесса СДА гудрона с целью обеспечения приемлемых показателей динамической вязкости и температуры размягчения, способствующих качественному формованию волокна расплавленным методом;
2. Оптимизация состава ПАН сополимер и отработка методика формования на основе сополимер ПАН с добавкой асфальта СДА расплавленным методом (совместная работа с АО «Юматекс»);
3. Проведение формования волокна на основе ПАН с добавкой асфальта СДА расплавленным методом и последующей стабилизации при оптимизированных параметрах (совместная работа с АО «Юматекс»);
4. Оптимизация параметров процесса последовательной высокотемпературной обработки с целью получения углеродного (моно) волокна в печах периодического действия;
5. Проведение детального анализа состава и основных физико-механических характеристик (прочность на разрыв, модуль упругости, относительное удлинение при разрыве) УВ, полученных на основе ПАН с добавкой асфальта СДА (совместная работа с АО «Юматекс»);

Потенциальная блок-схема получения углеродных волокон на основе ПАН и С5-асфальта



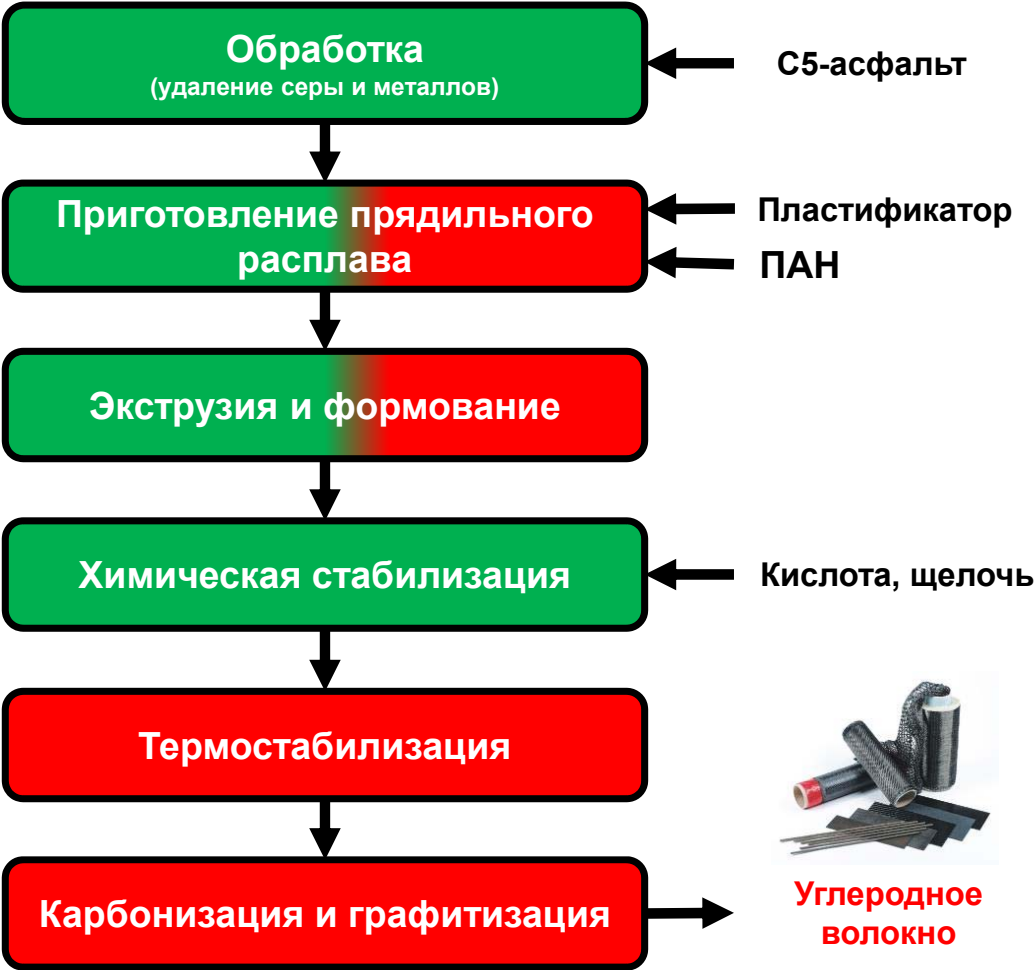
❖ Диверсификация сырьевой базы для производства углеродных волокон (УВ);



❖ Снижение удельных затрат производства и стоимости УВ за счет более низкой стоимости С5-асфальта относительно ПАН и нефтяных пеков;



❖ Возможность использования существующих стадий производства углеродных волокон из ПАН.

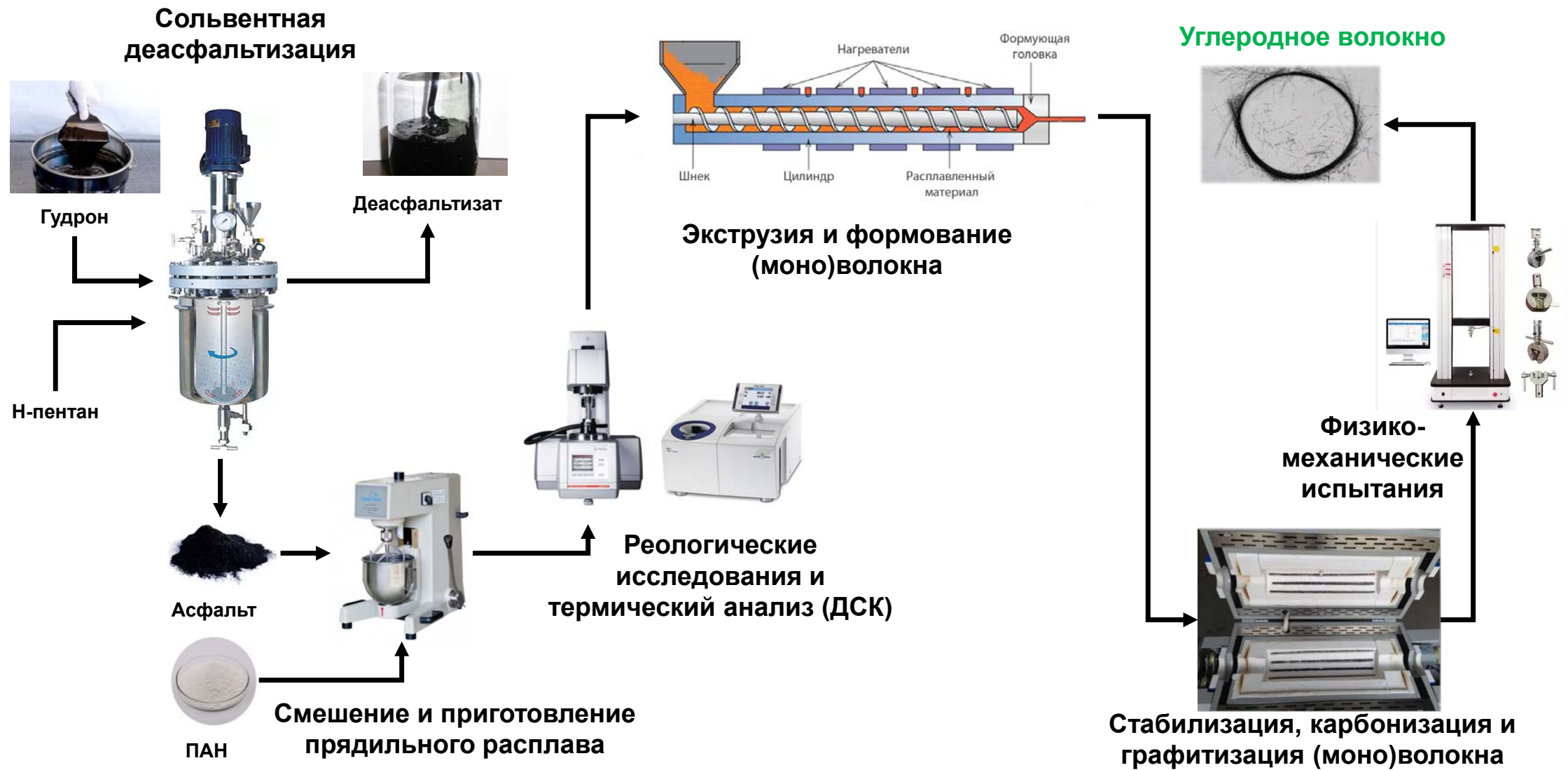


Совместная разработка с Партнером (АО «ЮМАТЕКС», входит в состав РОСАТОМ)

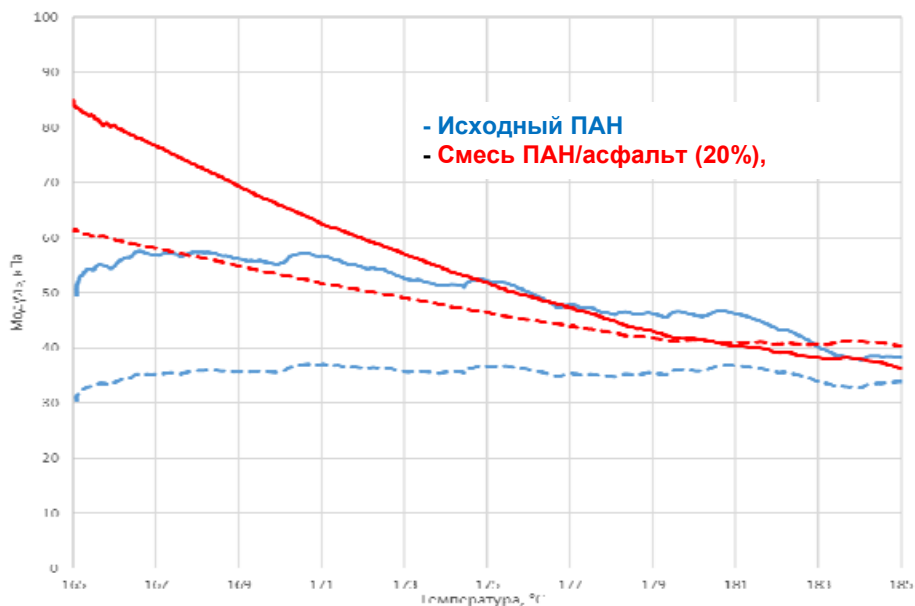


Создаваемые блоки 11

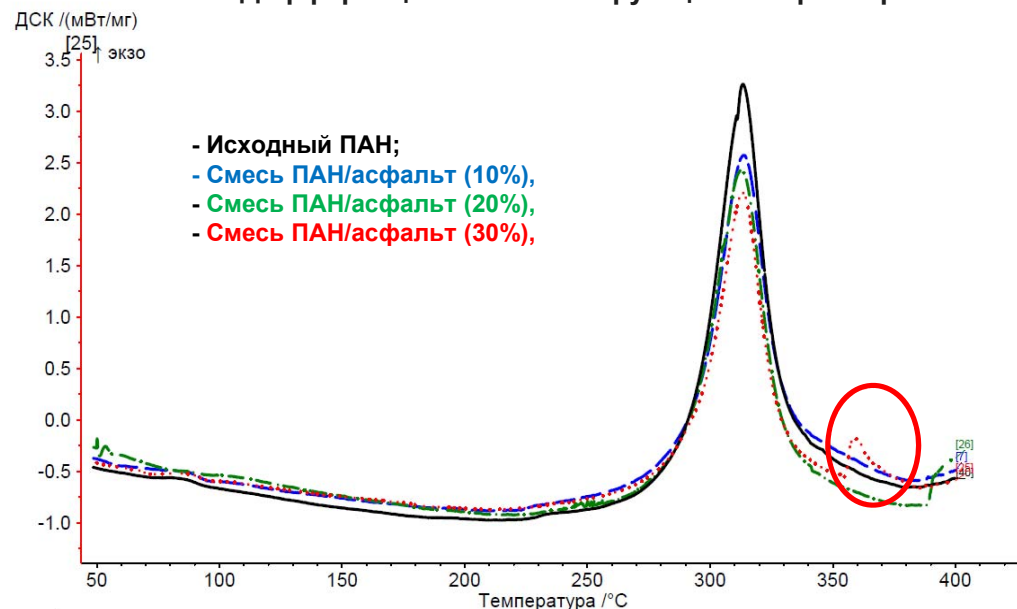
Схема проведения НИР для разработки технологии получения УВ с использованием смеси ПАН-асфальт



Предварительные результаты реологических исследований и термического анализа смеси ПАН-асфальт



Дифференциальная сканирующая калориметрия

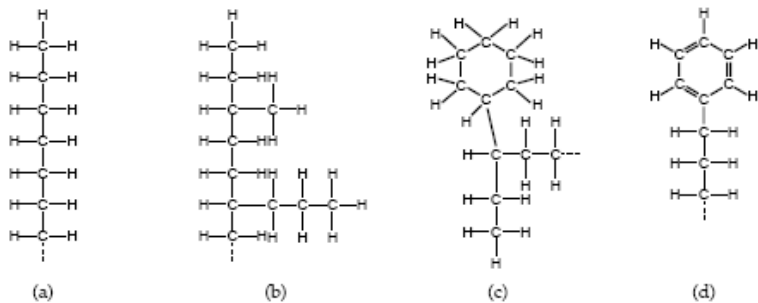


- Добавление 20% асфальта в ПАН придает материалу свойство переходить из упругого в вязкое состояние под действием температуры (плавится), которое отсутствует у исходного ПАН в данном температурном интервале;
- В ходе исследования реологии «время жизни» исходного ПАН сополимера составило 28 минуты. «Время жизни» полимерной композиции ПАН:асфальт (80:20% мас.) - 88 минут;
- Термический анализ методом ДСК показал отсутствие влияние добавки асфальта в количестве до 30% мас. на протекание радикальной реакции циклизации ПАН и последующей стадии стабилизации волокна;

Добавление асфальта в ПАН в количестве до 30% оказывает положительное влияние на «время жизни» материала и делает смесь ПАН/асфальт пригодной к экструзии с последующей термостабилизацией и карбонизацией для получение УВ.

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СМОЛ,
МАСЕЛ-ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЛИ СТРОИТЕЛЬНЫХ
ДОБАВОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФРАКЦИЙ
ДЕАСФАЛЬТИЗАТА**

Направление использования легкого и тяжелого деасфальтизатов

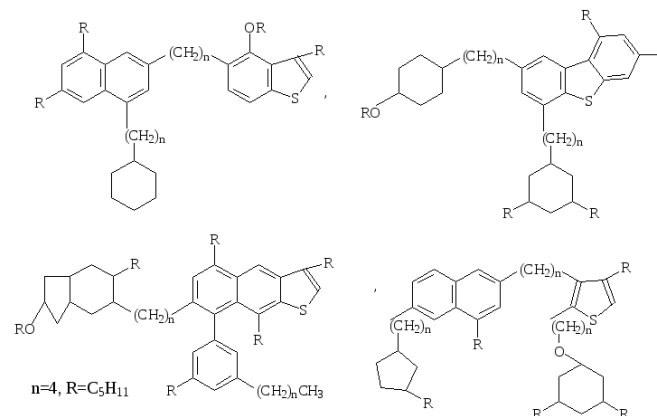


Легкий деасфальтизат – компонент базового масла

(a) и (b) - Парафины, (c) - Нафтены, (d) – Ароматические у/в.



Мягчитель и пластификатор для синтетических каучуков, шин и РТИ



Тяжелый деасфальтизат – компонент нефтяных и нефтеполимерных смол



Битумные и битумно-полимерные мастики

Основные требования к неканцерогенным маслам-пластификаторам

Наименование показателя	Требование
Средняя температура стеклования, °С	-77....-40
Кинематическая вязкость при 100°С, мм ² /с	4,3-55
Содержание углерода ароматических колец, %	13-30
Содержание ароматических углеводородов, %	52-80

Основные требования к битумно-полимерным мастикам

Наименование показателя	Требование
Массовая доля нелетучих веществ, не менее, %	50-60
Прочность сцепления с бетоном, МПа, не менее	0,1-0,5
Время полного высыхания при температуре 20°С, ч, не более	24
Водопоглощение, в течение 24 ч, % мас, не более	1

Задачи направления фракционирования деасфальтизата с получением компонентов масел-пластификаторов и нефтяных смол

Потенциальный потребитель :



Биохимический холдинг «ОРГХИМ»

Основные задачи:

- Оптимизация процесса фракционирования деасфальтизата с целью обеспечения тонкого регулирования растворяющей способности растворителя;
- Оптимизация стандартных методик группового анализа нефтяных компонентов методом адсорбционно-колоночной хроматографии путем подбора типа и состава экстрагента с целью разделения фракции смол на узкие фракции;
- Исследование состава и свойств фракции легкой фракции деасфальтизата для получения масел-пластификаторов;
- Исследование состава и свойств фракции тяжелой фракции деасфальтизата для использования в качестве нефтяных смол или строительных добавок;
- Исследование состава и свойств продуктов на основе тяжелой фракции деасфальтизата в различных полимерных композициях;

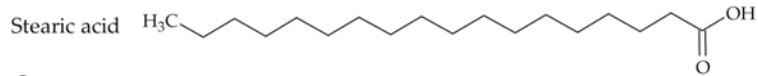
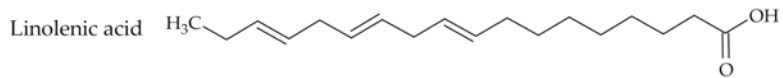
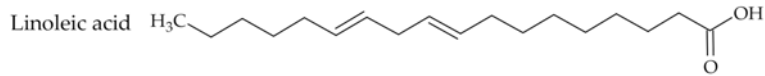
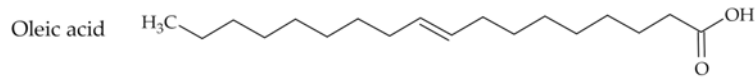
Схема проведения НИР для разработки технологии получения УВ с использованием смеси ПАН-асфальт



Лесохимические объекты

**РАЗРАБОТКА СПОСОБА СЕЛЕКТИВНОЙ ЭКСТРАКЦИИ
ФРАКЦИИ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ
СЫРОГО ТАЛЛОВОГО МАСЛА**

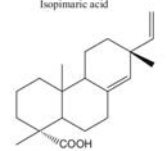
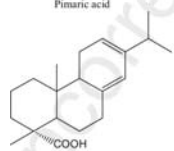
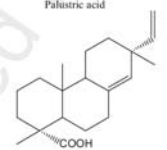
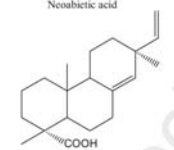
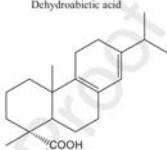
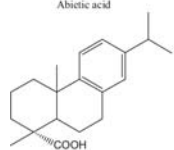
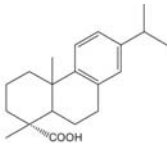
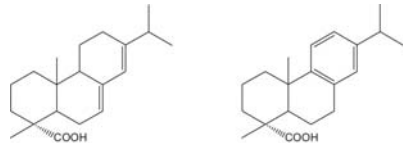
Жирные и смоляные кислоты таллового масла



Жирные кислоты ТМ

Качественные показатели	Норма для сортов	
	Высший	Первый
Цвет по йодной шкале, не более	10	20
Кислотное число, мг КОН на 1 г продукта, не менее	192	185
Йодное число, г йода на 100 г кислот, не менее	160	150
Массовая доля смоляных кислот, %, не более	2	2
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	2	2
Массовая доля воды, %, не более	отсутствует	

Смоляные кислоты ТМ



Области применения жирных и смоляных кислот ТМ



Смазочные материалы

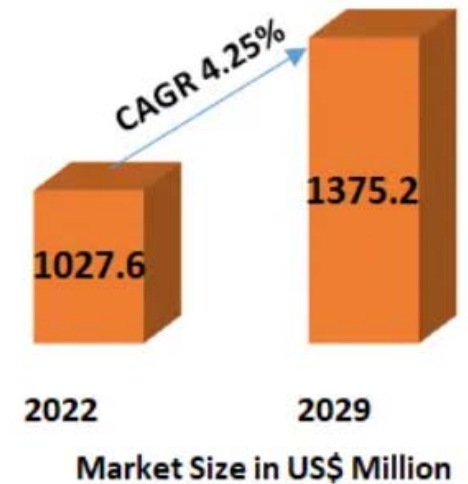


Топливные присадки



Клеи, чернила

Динамика роста рынка жирных кислот ТМ



Вакуумная ректификация сырого таллового масла

Примерный состав сырого таллового масла

	Из хвойных пород	Из смеси хвойных и листв. пород	Из листв. пород (с небольшой примесью хвойных)
Плотн. (20 °С); г/см ³	0,994–1,001	0,950–0,955	0,960–0,965
Содержание, % по массе			
смоляных к-т	40–50	18–22	5–12
своб. жирных к-т	35–37	34–38	47–54
нейтральных в-в	17–20	27–31	32–45
окисленных в-в	4–5	5–6	6–7
лигнина	0,5–1,0	1,5–2,0	2–3
воды	0,5–1,0	1–2	1–2
Число			
кислотное	150–155	120–125	96–110
омыления	155–165	134–145	136–148



- Высокие температуры негативно воздействуют на жирные и смоляные кислоты, поскольку происходит интенсивная этерификация кислот с гидроксилсодержащими соединениями с образованием нелетучих устойчивых соединений;
- Переработка таллового масла возможна только при температурах < 220°C. С учетом того, что ТМ разделяют при более высоких температурах, даже использование вакуума не приводит к положительным результатам

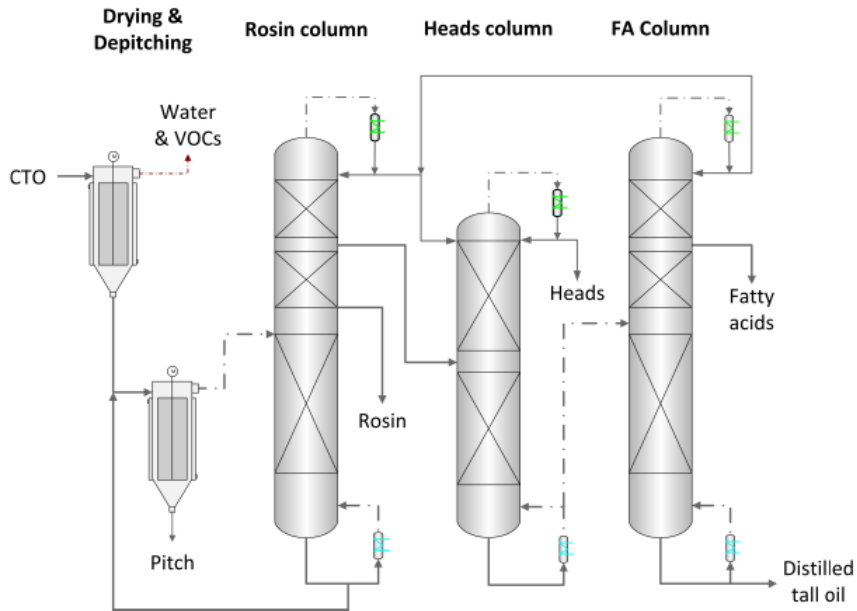


Схема процесса вакуумной ректификации таллового масла*

Основной недостаток процесса вакуумной дистиляции сырого таллового масла

значительная часть кислот (до 25% мас.) остается в кубовом остатке после ректификации – талловом пеке (pitch)

*Niemeläinen, Mikko. Tall oil depitching in kraft pulp mill. MS thesis. 2018.

Задачи направления селективной экстракции фракции ЖК таллового масла

Потенциальный потребитель :  ПАО «Сегежа Групп» или  АО «Группа «ИЛИМ»

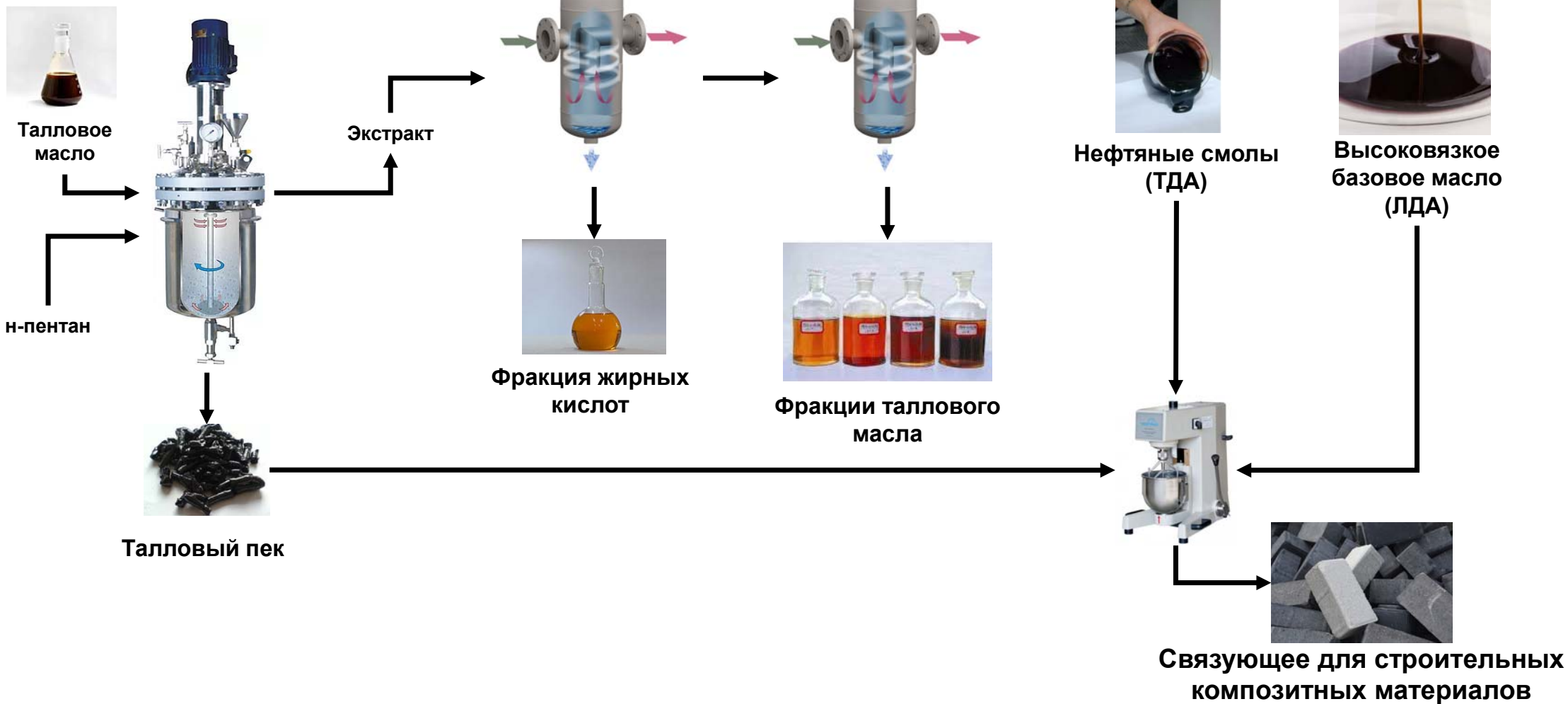
Основные задачи

- Оптимизация параметров процесса низкотемпературной селективной экстракции фракции ЖК таллового масла с выбором состава и типа растворителя;
- Оптимизация параметров процесса фракционирования таллового масла с целью обеспечения тонкого регулирования растворяющей способности растворителя;
- Исследование состава и свойств таллового пека и фракций таллового масла, полученных в ходе селективного экстракционного выделения ЖК таллового масла;
- Исследование свойств продукции, полученной на основе смесей фракций таллового масла и легкого или тяжелого деасфальтизата;
- Исследование состава и свойств фракции ЖК таллового масла для возможности применения в лакокрасочном и полиграфическом производстве.

Схема проведения НИР для разработки технологии получения УВ с использованием смеси ПАН-асфальт

Селективная экстракция

Фракционирование путем изменения растворяющей способности



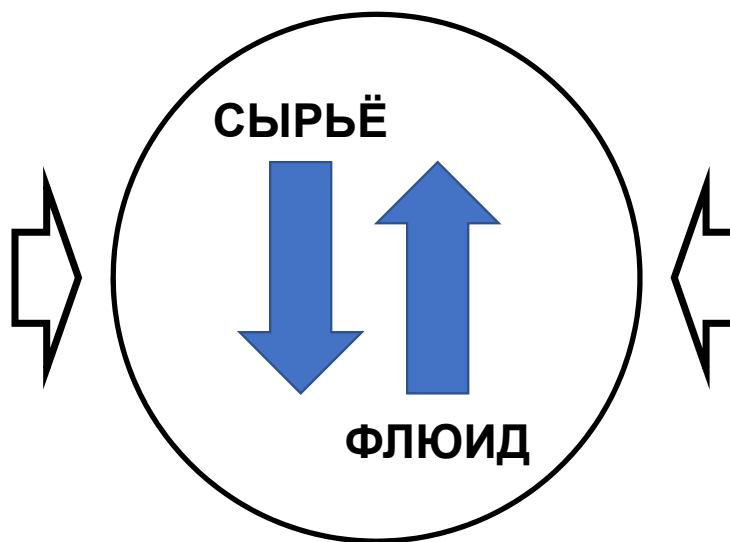
**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НЕПРЕРЫВНОГО ПРОЦЕССА
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ЭКСТРАКЦИИ И
ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ**

СВЕРХКРИТИЧЕСКАЯ ФЛЮИДНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ

ТЕРМОДИНАМИКА

Моделирование фазового
равновесия:

- Характеризация сырья
- Выбор уравнения описания фазового равновесия;
- Определение бинарных коэффициентов.



ГИДРОДИНАМИКА

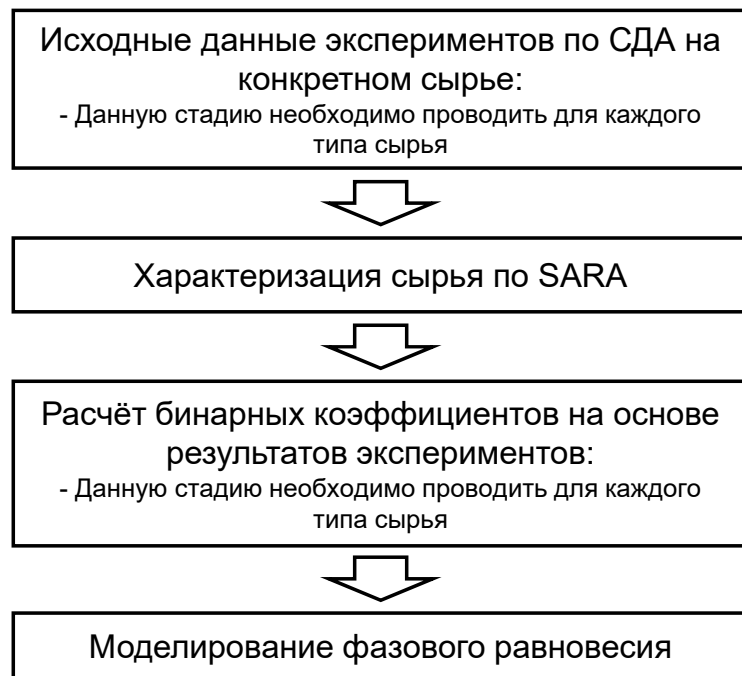
Исследование
каплеобразования:

- Влияние степени диспергирования на эффективность процесса;
- Разработка модели для прогнозирования размера капель в зависимости от параметров процесса.

Актуальность и проблематика

Моделирование фазового равновесия СДА

Решение обратной задачи



Решение прямой задачи

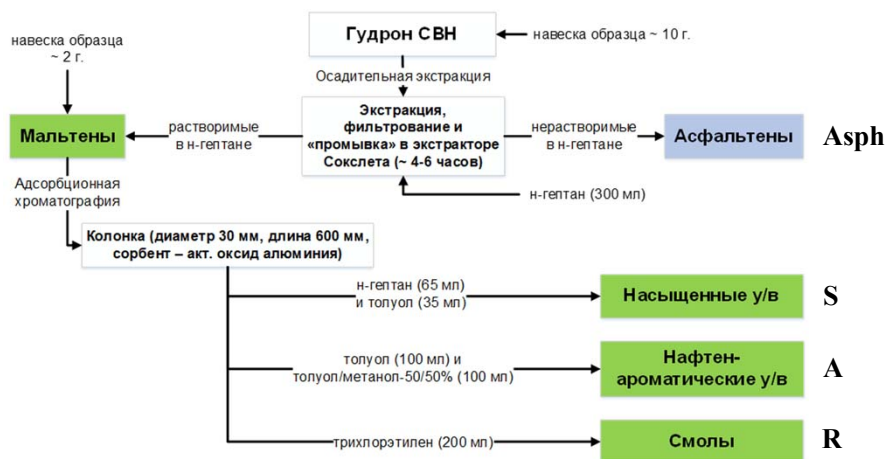


Отсутствует единый сформулированный подход по следующим пунктам:

- **Характеризация сырья для решения подобной задачи**
- **Прямой расчёт бинарных коэффициентов из характеристики сырья**

Характеризация нефтяного остатка и решение обратной задачи

Характеризация сырья



Решение обратной задачи

Уравнение состояния Soave-Redlich-Kwong (SRK)

$$p = \frac{RT}{V - b_m} - \frac{a_m(T)}{V(V + b_m)}$$

$$a_m = \sum_{i=1}^C \sum_{j=1}^C x_i x_j (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad b_m = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i x_j \frac{b_i + b_j}{2} (1 - l_{ij})$$

k_{ij} – бинарный коэффициент для расчета параметра притяжения компонентов;
 l_{ij} – бинарный коэффициент для расчета параметра отталкивания компонентов;

Компонент вакуумного остатка	Насыщенные УВ	НАУ	Смолы	Асфальтены
k_{ij}	f_T	f_T	f_T	f_T
l_{ij}	0.0080	0.0235	0.0755	0.1555

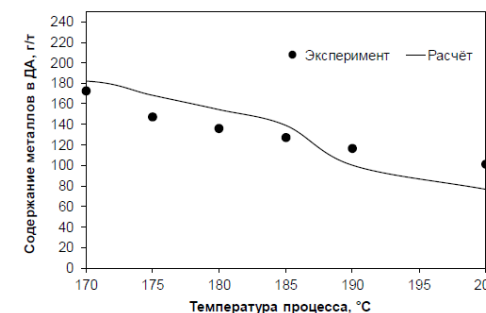
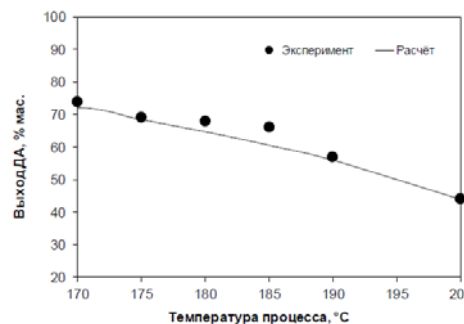
Исходные данные для характеристики

S
A
R
Asph

ρ , плотность кг/м³
 MW , молекулярный вес
 T_b , средняя температура кипения °C
 содержание серы, % мас.
 коксуемость, % мас.
 содержание металлов (V, Ni), г/т
 C/H , масс



Насыщенные у/в Нафтен-ароматические у/в Смолы



	Выход ДА	Содержание насыщенных УВ	Содержание НАУ	Содержание смол	Содержание металлов	Коксуемость
AARD, %	2,9	2,3	3,5	10,2	13,4	9,1

Моделирование фазового равновесия гудрон-растворитель: Cubic plus Association (CPA)

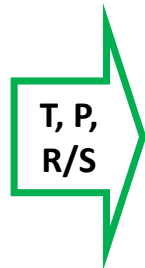
Цели разработки модели:

- Формирование подхода к решению прямой задачи моделирования фазового равновесия гудрон-растворитель

Исходные данные

Сырье:

ρ
MW
S
Me (Ni, V)
CCR
SARA



Модель фазового равновесия

CPA: основы подхода

$$A_{ph1}^{ex} = A_{ph2}^{ex} \text{ - свободные энергии Гельмгольца каждой фазы равны;}$$

Расчёт свободной энергии Гельмгольца для фазы:

$$A_{ph}^{ex} = A_{EOS_ph}^{ex} + A_{assoc_ph}^{ex}$$

Cubic EOS

Описание взаимодействия неполярных молекул

$$A_{assoc}^{ex} = nRT \left(-\ln(1 - b\rho_c) - \frac{a}{2\sqrt{2}bRT} \ln \left(\frac{1 + (1 + \sqrt{2})b\rho_c}{1 + (1 - \sqrt{2})b\rho_c} \right) \right)$$

приведен расчёт свободной энергии Гельмгольца для Peng-Robinson EOS

Association

Описание взаимодействия агрегации и осаждения полярных молекул

$$A_{assoc}^{ex} = nRT \sum_i^k N_i x_i \left(\ln \chi_i + \frac{1 - \chi_i}{2} \right)$$

k – количество полярных молекул;
N – количество зон для ассоциации
χ – мольная доля неассоциированных молекул

Выходные данные



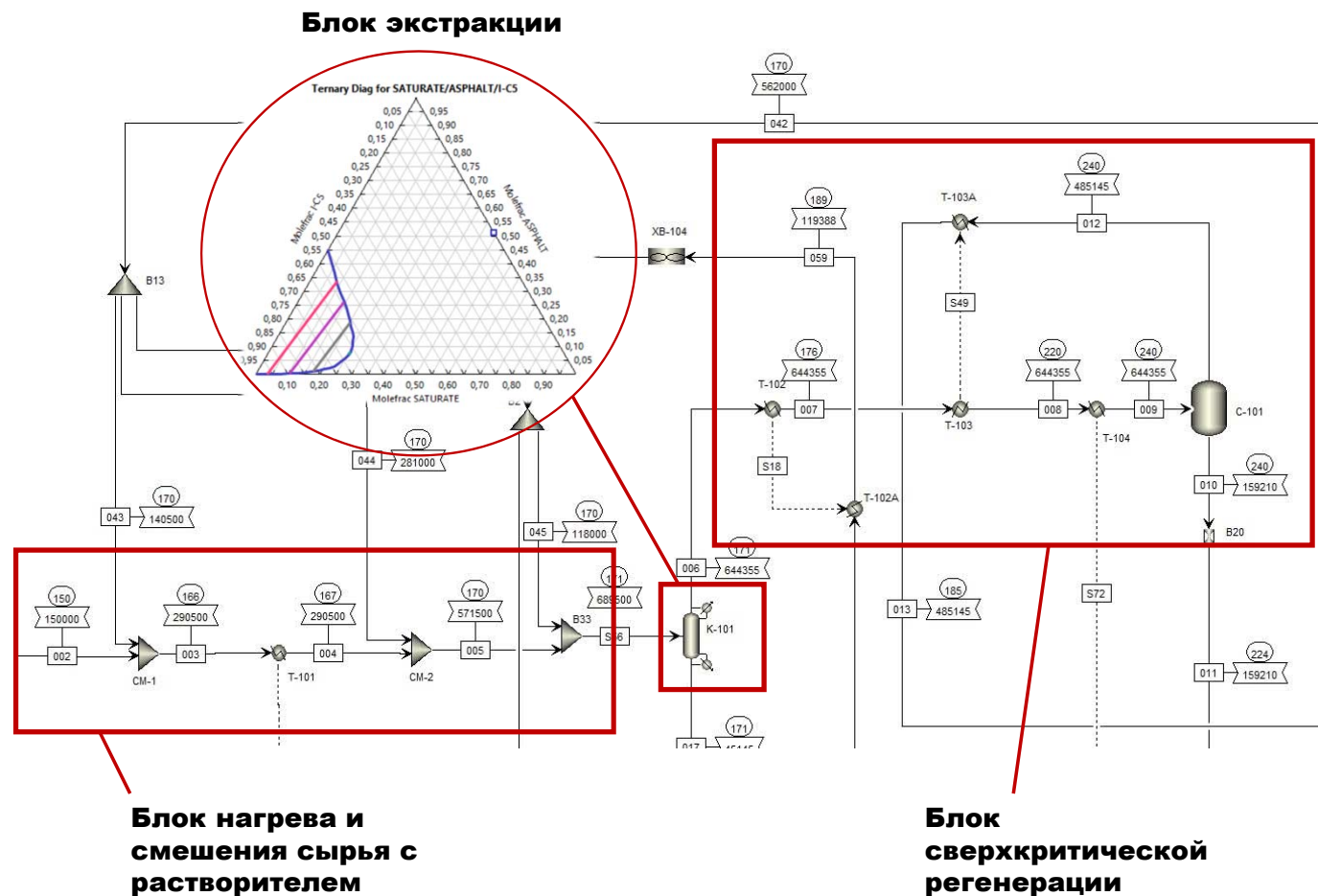
- Выход продукции
- Качество продукции
- Состав технологических потоков

Моделирование технологического процесса СКЭФ

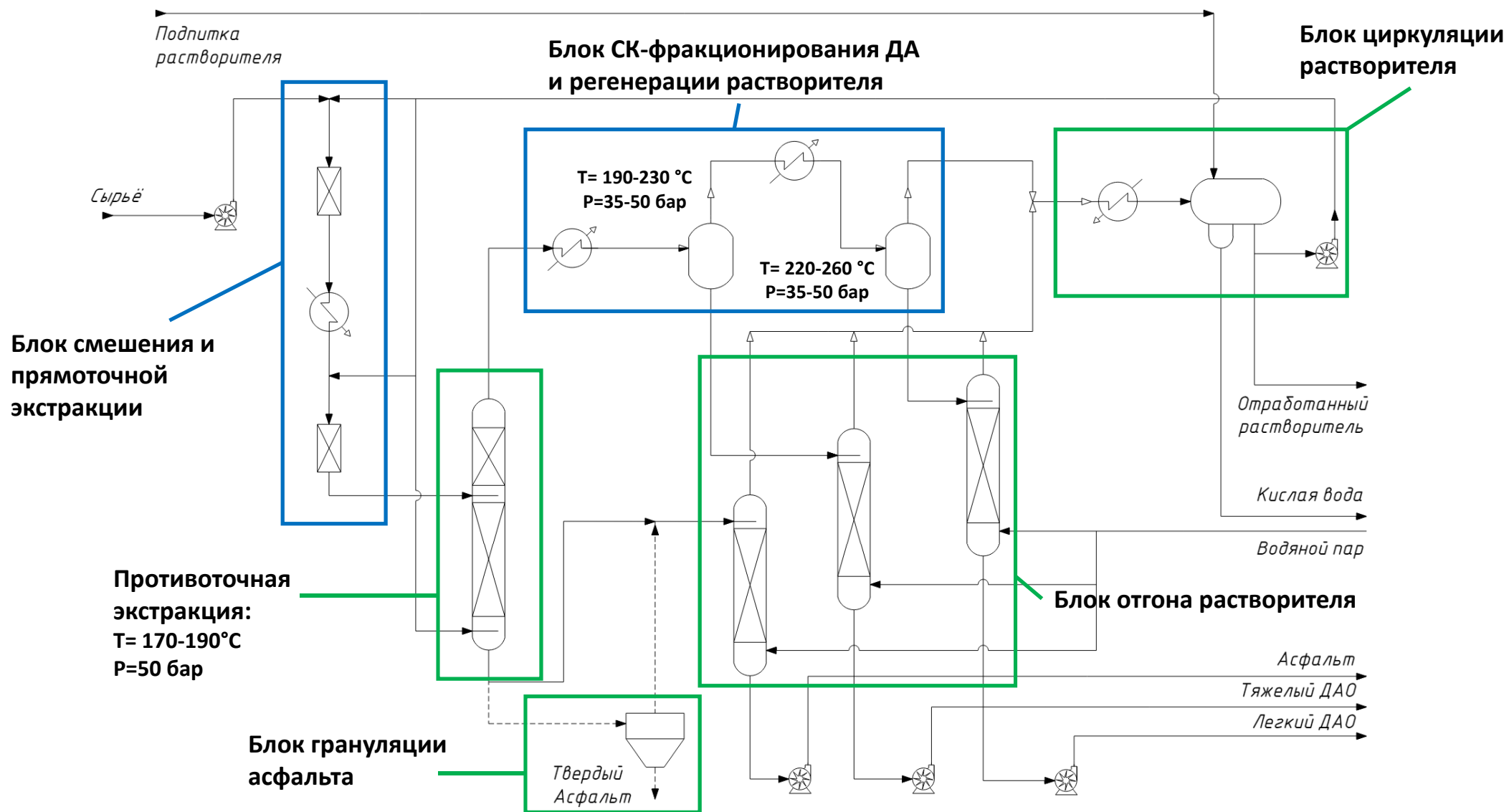
Решаемые задачи

- ❑ Моделирование состава и свойств технологических потоков, включая продукты процесса;
- ❑ Разработка, оптимизация и анализ чувствительности конфигурации и режимных значений работы технологических блоков процесса СКЭФ;
- ❑ Оценка потенциала энергоэффективности процесса СКЭФ методом ПИНЧ-анализа;
- ❑ Определение потребности в энергоресурсах процесса СКЭФ;
- ❑ Определение типа и габаритов основного технологического оборудования.

Блоки модели промышленного процесса



Предварительная схема процесса СДА с СК-фракционированием



Каплеобразование на стадии прямоточной экстракции

- Процесс экстракции сопровождается осаждением асфальтенов и ростом частиц/капель асфальта
- Размеров капель дисперсной фазы асфальта из смесителя влияет на эффективность осаждения и противоточной экстракции в колонном сепараторе, определяя его диаметр и высоту



Экспериментальные методы

Исследование реальной системы НО-растворитель



LABADVANCE
MICROFLUIDIC TECHNOLOGY PROVIDER

Характеристики микрофлюидной системы (MFS-2023-20)

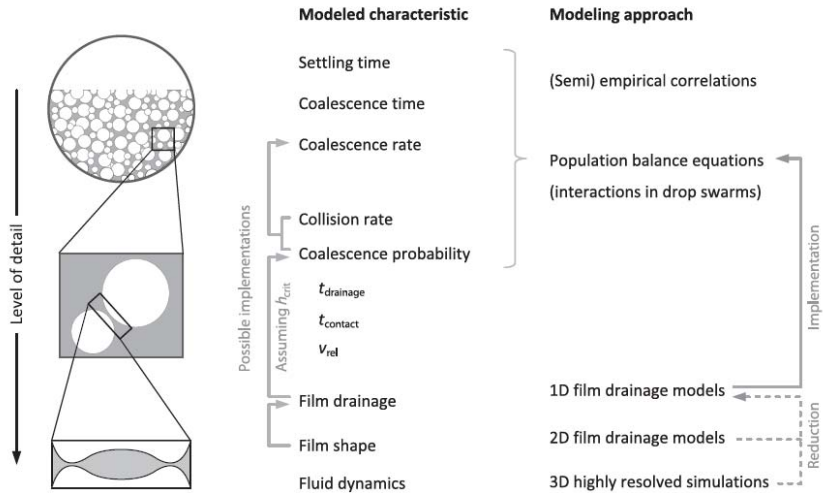
- Температура: до 150°C.
- Давление: до 60 МПа.
- Увеличение микроскопа: 20 – 200x (Визуализация в каналах менее 20 мкм).
- Рассматриваемый объем флюида: до 20 мл.

Исследование на модельных системах



Методы моделирования

Аналитические методы



Дискретная и непрерывная форма уравнения популяционного баланса

discrete formulation

$$\frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{i-1} k^{(a)}(i-j, j) n_{i-j} n_j - n_i \sum_{j=1}^{\infty} k^{(a)}(i, j) n_j - k^{(b)}(i) n_i + \sum_{j=i+1}^{\infty} \beta(i, j) k^{(b)}(j) n_j$$

continuous formulation

$$\frac{dn(u)}{dt} = \frac{1}{2} \int_0^u k^{(a)}(u-v, v) n(u-v) n(v) dv - n(u) \int_0^{\infty} k^{(a)}(u, v) n(v) dv - k^{(b)}(u) n(u) + \int_u^{\infty} \beta(u, v) k^{(b)}(v) n(v) dv$$

Логнормальная кумулятивная функция распределения размеров частиц

$$F_N(d/d_{N50}) = 0.5 \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{\ln(d/d_{N50}) - \ln(\bar{d}_{10}/d_{N50})}{\sqrt{2} \ln(\sigma_{LN})} \right) \right]$$

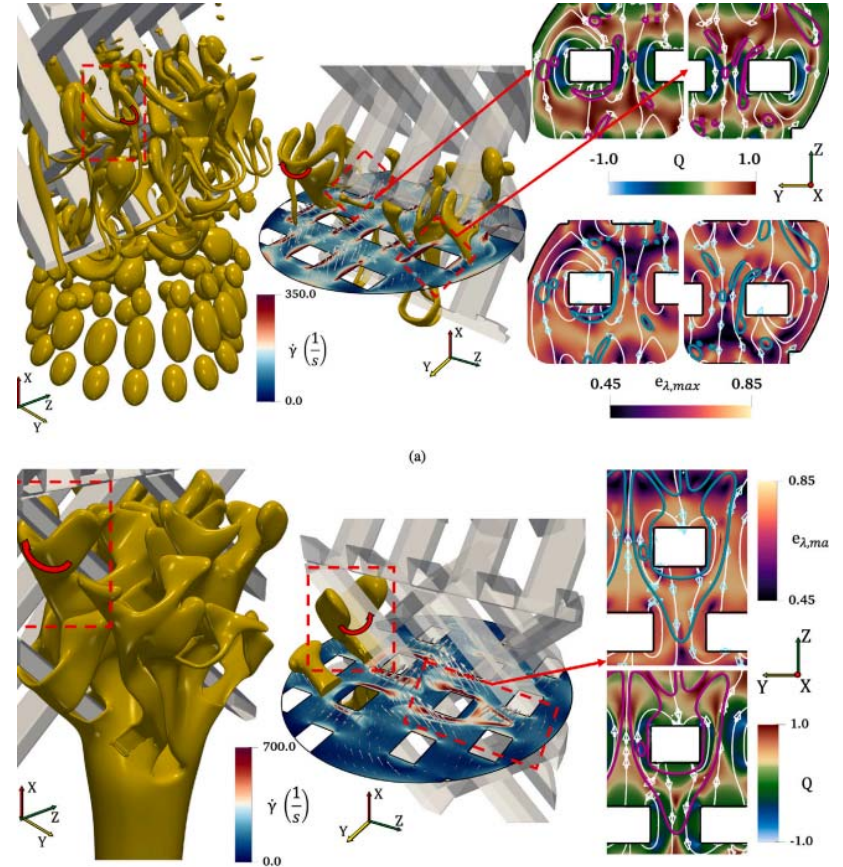
Частота дробления капель

$$g(v) = K_1 v^{-2/9} \epsilon^{1/3} \exp \left[-\frac{K_2 \sigma}{\rho_d \epsilon^{2/3} v^{5/9}} \right]$$

Скорость коалесценции

$$\omega = K_3 D^{2/3} N^{*9/5} \exp \left[-\frac{K_4 \mu_c \rho_c D^2}{\sigma^2 N^{*9/5}} \right]$$

Вычислительная гидродинамика



Задача: моделирование течений с учетом состава фаз и поверхностного массопереноса в геометрии смесителя

Штат сотрудников лаборатории



Тимербаев Андрей

*Научный консультант,
д.х.н.*



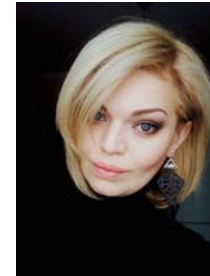
Магомедов Рустам

*Заведующий лабораторией,
старший научный сотрудник
к.т.н.*



Припахайло Артем

Научный сотрудник



Фотеева Лидия

Старший научный сотрудник, к.х.н.



Младший научный сотрудник



Есин Евгений

Инженер-исследователь



Гончаров Егор

Инженер-исследователь



Богданова Анна

Инженер-исследователь

Спасибо за внимание !

Список публикаций коллектива по тематике лаборатории

Научные статьи в журналах, индексируемых в SCOPUS и WOS за последние 7 лет

1. Magomedov, R., Pripakhaylo, A., Maryutina, T. Solvent demetallization of heavy petroleum feedstock using supercritical carbon dioxide with modifiers // J. Supercrit. Fluids. 2017. V. 119. P. 150-158.
2. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А. Влияние фазового состояния растворителя на сольвентную деасфальтизацию гудрона н-пентаном // Химия и технология топлив и масел. 2018. №6. С. 32-39.
3. Припахайло А.В., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А. Разделение тяжелой нефти на узкие фракции методом сверхкритической флюидной экстракции с использованием смеси CO₂-толуол // Журнал аналитической химии. 2019. Т. 74. №4. С. 306-314.
4. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Фотеева Л.С., Марютина Т.А. Метод выделения асфальтенов из состава нефти путем их осаждения в среде сверхкритического диоксида углерода // Химия и технология топлив и масел. 2019. № 3. С. 18-25.
5. Magomedov R. N., Pripakhailo A. V., Maryutina T. A. Effect of iron oxide nanoparticle addition on the efficiency of solvent deasphalting of oil residue with subcritical pentane // Russian Journal of Physical Chemistry B. 2020. V. 14. №. 7. P. 1098-1102.
6. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А., Шамсуллин А.И., Айнуллоу Т.С. Тренды развития и роль процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. № 13. С. 1641-1656.
7. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Панюкова Д.И., Фотеева Л.С., Марютина Т.А. Особенности структур частиц CO₂-асфальтенов гудрона, осажденных с использованием различных органических растворителей // Химия и технология топлив и масел. 2020. Т. № 3. С. 3-8.
8. Magomedov, R., Pripakhaylo, A., Maryutina, T. Fractionation of a vacuum residue with a mixture of CO₂-toluene as a method for characterizing heavy petroleum feedstocks // Separation Science and Technology. 2020. P. 1-8.
9. Magomedov, R., Pripakhaylo, A., Dzhumamukhamedov, D., Maryutina, T. Solvent deasphalting of vacuum residue using carbon dioxide-toluene binary mixture // Journal of CO₂ Utilization. 2020. V. 40. P. 101206.
10. Панюкова Д.И., Магомедов Р.Н., Савонина Е.Ю., Марютина Т.А. Влияние состава и молекулярной структуры асфальтенов на свойства тяжелого нефтяного сырья на примере тяжелой нефти Ашальчинского месторождения и двух образцов гудронов // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 3. С. 328-336.

Патенты

1. Патент РФ № 2611416. Способ деметаллизации тяжелого нефтяного сырья / Р.Н. Магомедов, А.З. Попова, Т.А. Марютина // 2017.
2. Патент РФ № 2631702. Способ выделения концентрата ценных металлов из тяжелого нефтяного сырья / Р.Н. Магомедов, М.Я. Висалиев А.В. Припахайло, Х.М. Кадиев, Т.А. Марютина, С.Н. Хаджиев // 2017.
3. Патент РФ №2694533. Способ сольвентной деасфальтизации тяжелого нефтяного сырья и растворитель для реализации способа / Р.Н. Магомедов, А.В. Припахайло, Т.А. Марютина, Т.А. Тавберидзе, Т.С. Айнуллоу, А.И. Шамсуллин, С.Н. Судыкин // 2018
4. Патент РФ № 196381. Полочный экстрактор / Р.Н. Магомедов, Т.А. Марютина, Т.С. Айнуллоу, А.И. Шамсуллин // 2019.
5. Патент РФ №. Способ сольвентной деасфальтизации нефтяных остатков изопентаном и установка для реализации способа / Р.Н. Магомедов, А.А. Богданова, Е.В. Есин, А.В. Припахайло, Т.А. Марютина // 2022.

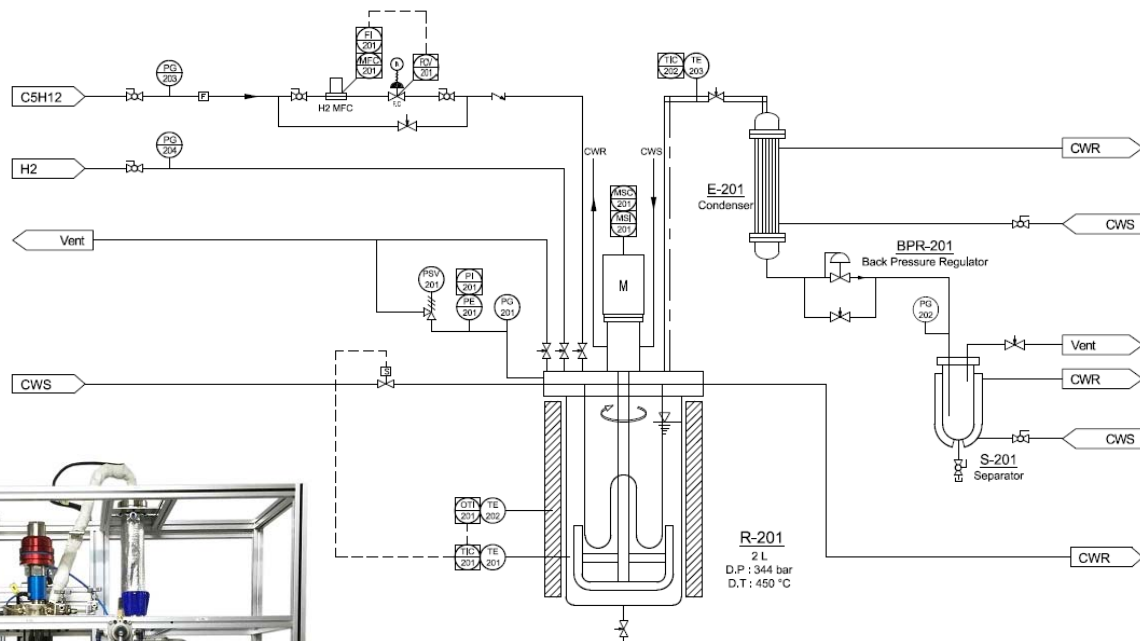
Монография

Сольвентная деасфальтизация тяжелого нефтяного сырья: химизм, закономерности, технологии и перспективные направления развития / Р.Н. Магомедов, А.В. Припахайло, Т.А. Марютина, А.И. Шамсуллин. – М.: Издательство «Техника», ТУМА ГРУПП, 2019. – 128 с.

Основное оборудование лаборатории

Установка на базе реактора высокого давления с перемешивающим устройством

Общелабораторное оборудование



комплектация установки:

- реактор ($V = 2$ л, $T = 450^{\circ}\text{C}$, $P = 300$ бар);
- конденсатор кожухотрубчатый;
- сепаратор ($V = 1$ л, $T = 100^{\circ}\text{C}$, $P = 10$ бар);
- регулятор давления ручной;
- регулятор массового расхода жидкости ($Q = 1-10$ кг/ч.);
- система контроля параметров;
- рама из алюминиевого профиля;
- ПО для удаленного управления параметрами систем.



Вакуумный контроллер



Сушильный шкаф



Вакуумный химический насос



Перемешивающее устройство верхнеприводное



Ротационный испаритель



Криотермостат



Весы лабораторные



Магнитная нагревательная мешалка



Колбонагреватели

Проект помещения лаборатории



- Площадь лабораторного помещения = ~ 61 м²;
- Помещение будет оборудовано приточно-вытяжной вентиляцией, автоматической системой порошкового пожаротушения, системой горячего и холодного водоснабжения, системой светодиодного освещения;
- Комплектация лабораторной мебели будет включать шкафы вытяжные, столы лабораторные, шкаф для хранения реактивов, мойка и др.

Планируемые показатели публикационной активности в 2024 г.

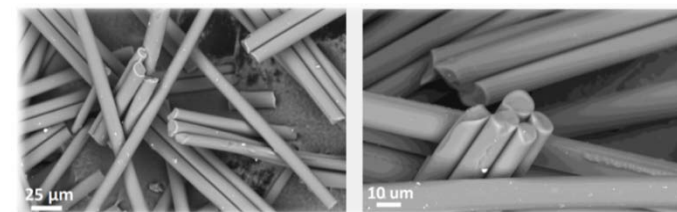
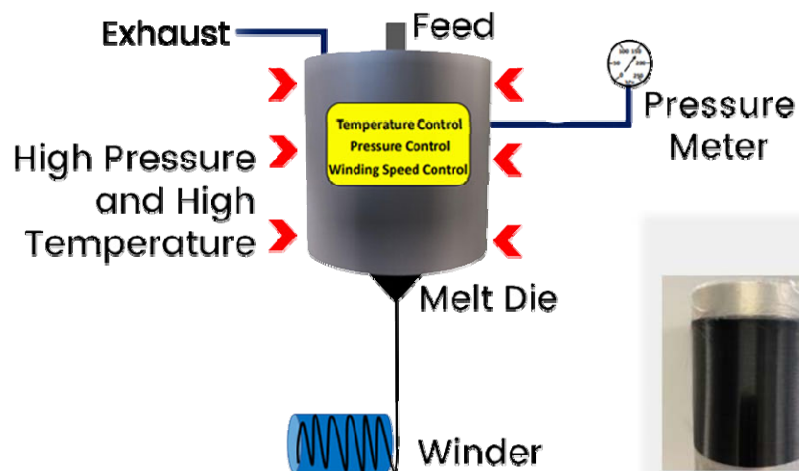
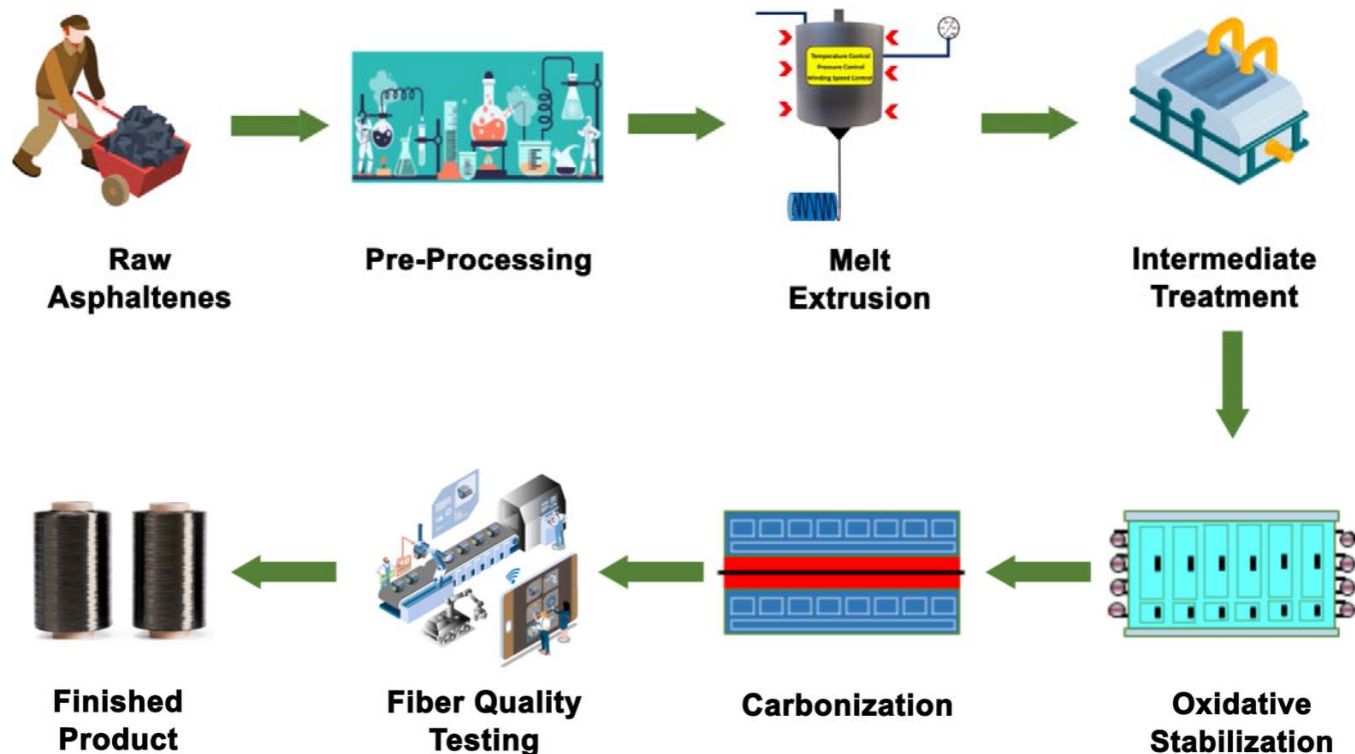
Публикации (типа article и review) в научных журналах, индексируемых в международных базах научного цитирования (Web of Science Core Collection и (или) Scopus)	2
Публикации в научных журналах первого и второго квартилей, (квартиль журнала определяется по квартилю наивысшей из имеющихся тематик журнала по данным на момент представления таблицы)	1
Доклады на ведущих международных научных (научно-практических) конференциях в Российской Федерации и за рубежом	1

Перспективный способ получения углеродных волокон из ТНС



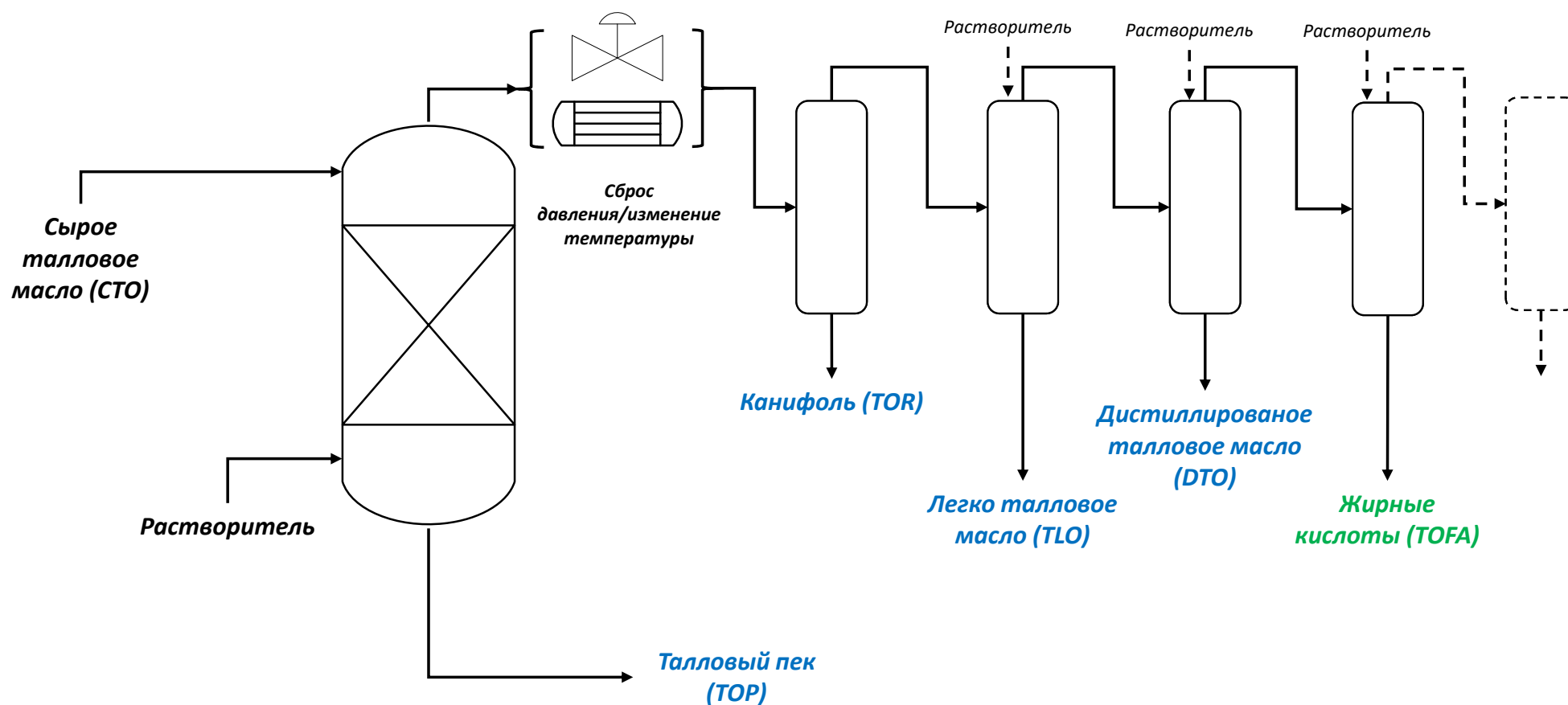
Компания **CarboMat Inc.** основана в начале 2022 года в г. Калгари, Канада.

Компания разрабатывает технологию для производства недорогих и ценных углеродных волокон из малоценных побочных продуктов нефтедобычи и переработки, таких как асфальтены нефтеносных песков, для многофункциональных применений в композитной промышленности.



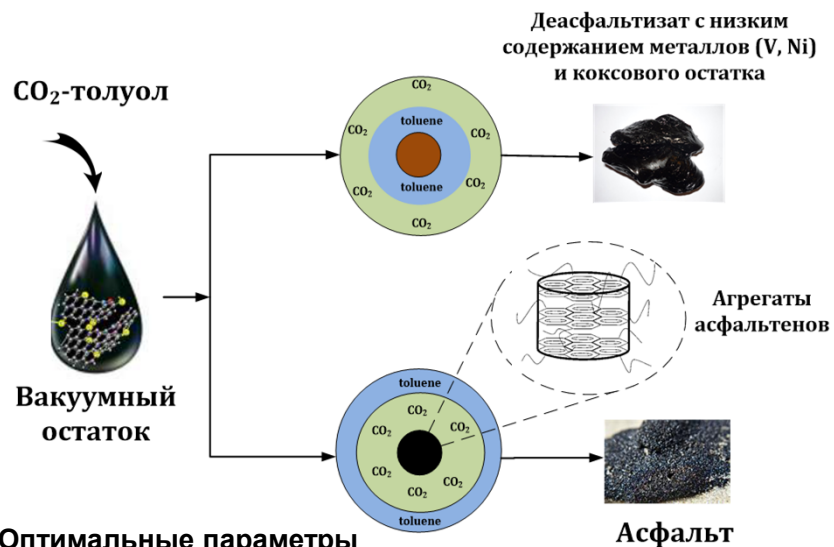
Потенциальная схема процесса селективной экстракции ЖК и фракционирования ТМ

Фракционирование путем изменения растворяющей способности



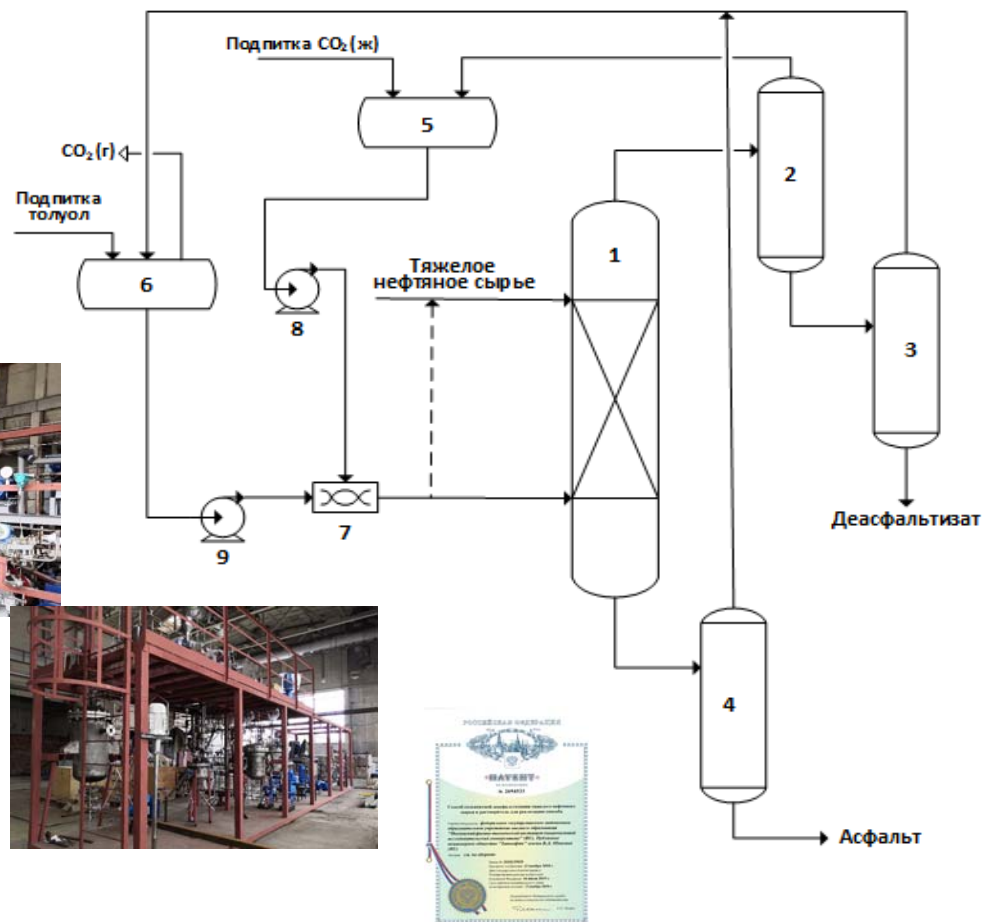
Аббревиатуры продуктов соответствуют традиционным названиям продуктов процесса вакуумной дистилляции ТМ и могут отличаться по составу и свойствам от продуктов, полученных в ходе процесса экстракции

Технология СДА тяжелого нефтяного сырья с использованием смеси CO₂-толуол



Оптимальные параметры

- ❑ Температура от 50 до 75°C
- ❑ Давление от 100 до 150 бар
- ❑ Концентрация толуола в смеси от 20 до 30% мас.

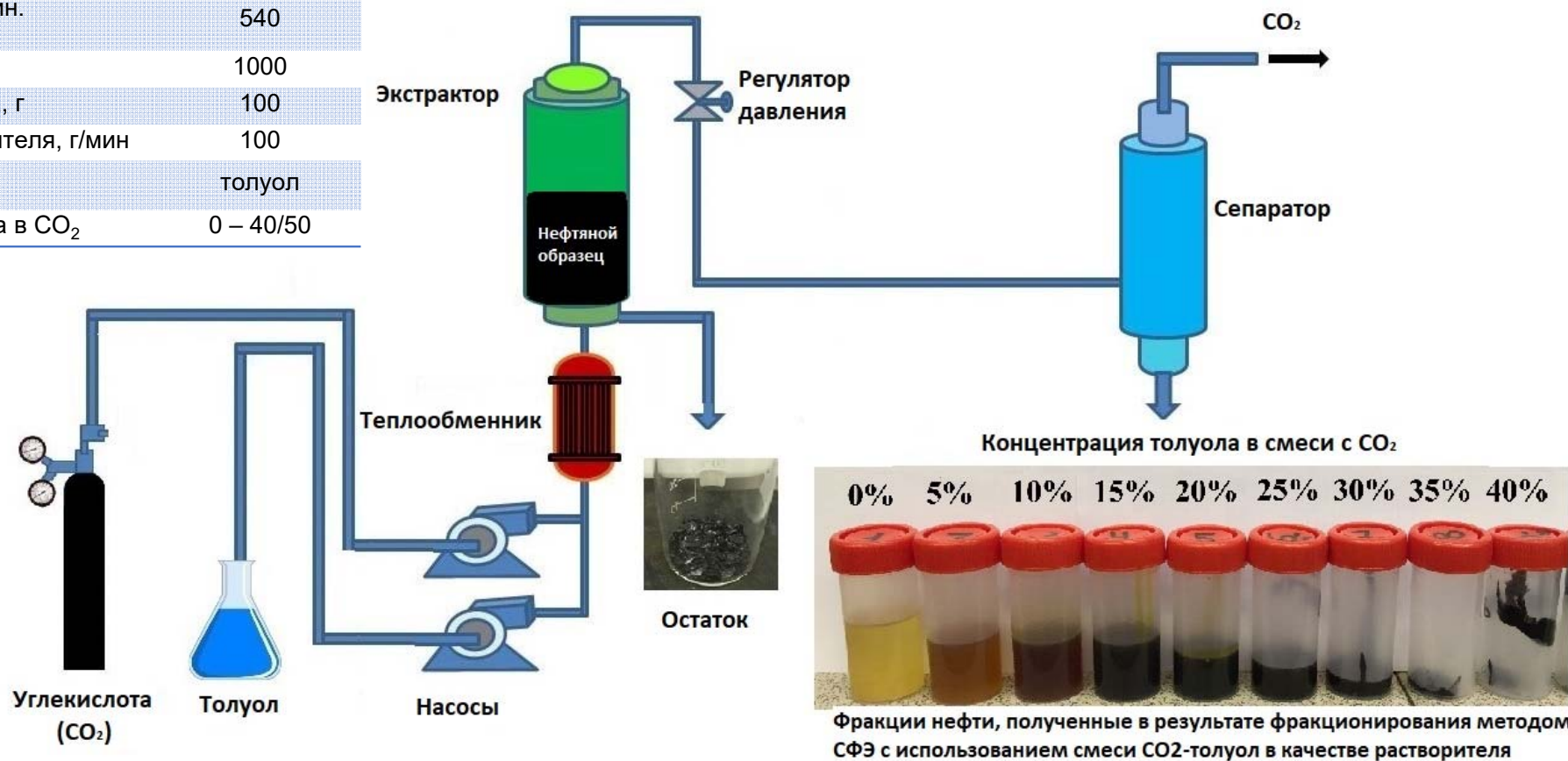


Показатель	Единицы измерения	Тип растворителя	
		CO ₂ /толуол (70/30)	н-пентан
Выход ДА	% масс.	62	62
Углеводородный состав ДА:	% масс.		
-насыщенные углеводороды		23.3	17.2
-ароматические углеводороды		54.1	55.9
-полярные I		21.9	24.5
-полярные II		0.7	2.4
Содержание металлов (V+Ni)	г/т	20	34
Коксуемость по Конрадсону	% масс.	6.0	7.5

1 – экстракционная колонна; 2 – сверхкритический сепаратор; 3, 4 – испаритель или испарительная колонна; 5 – емкость углекислоты; 6 – сепаратор газ-жидкость; 7 – смеситель; 8, 9 – насос

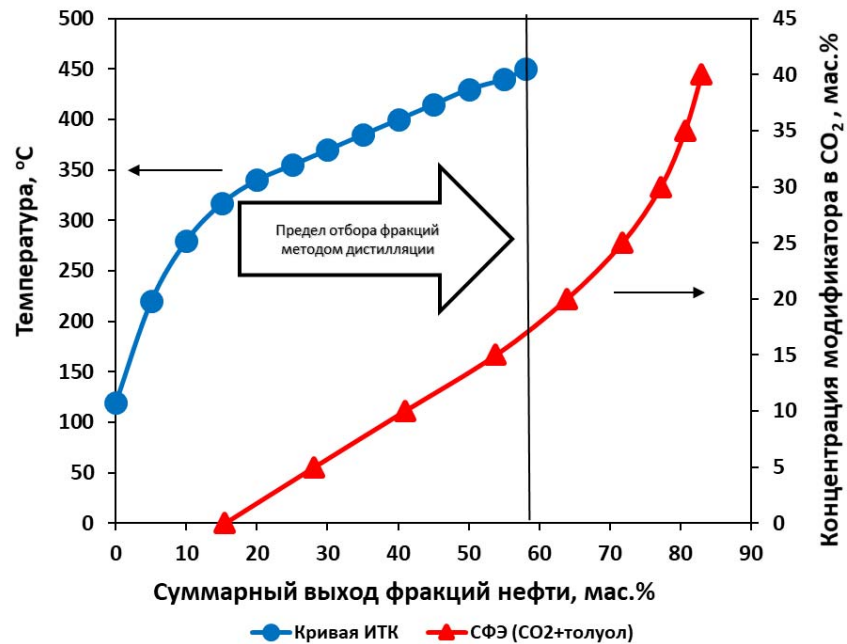
Общая схема и условия фракционирования нефтяных образцов

Параметр	Образец нефть/гудрон
Температура, °C	50/100
Давление, бар	100/300
Общее время проведения дин. экстракции, мин	540
Объем экстрактора, мл	1000
Масса загруженного образца, г	100
Суммарный расход растворителя, г/мин	100
Тип модификатора	толуол
Концентрация модификатора в CO ₂	0 – 40/50



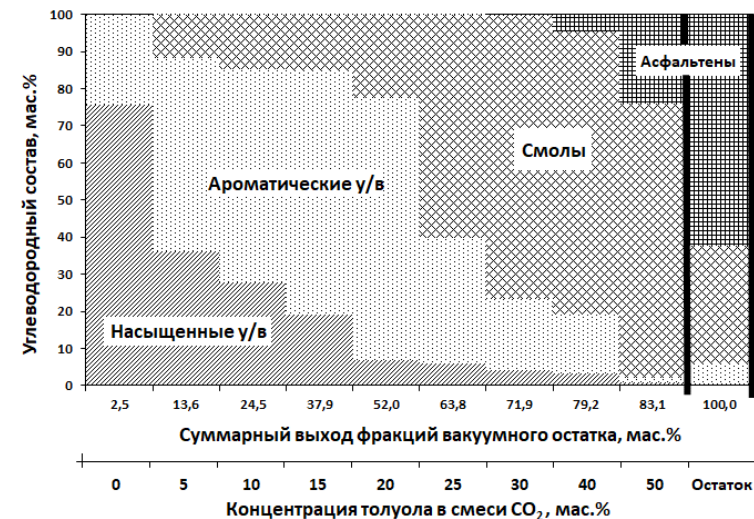
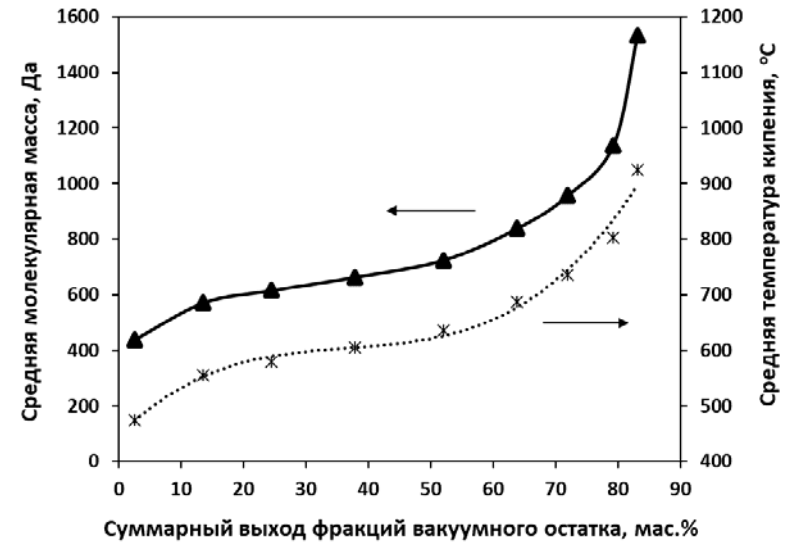
Фракционирование нефтяных образцов

Тяжелая нефть*



- Чистый CO₂ – насыщенные у/в
- Тoluол (5-20%) – ароматические у/в
- Тoluол (25-40%) – смолы
- Тoluол (>40%) – асфальтены

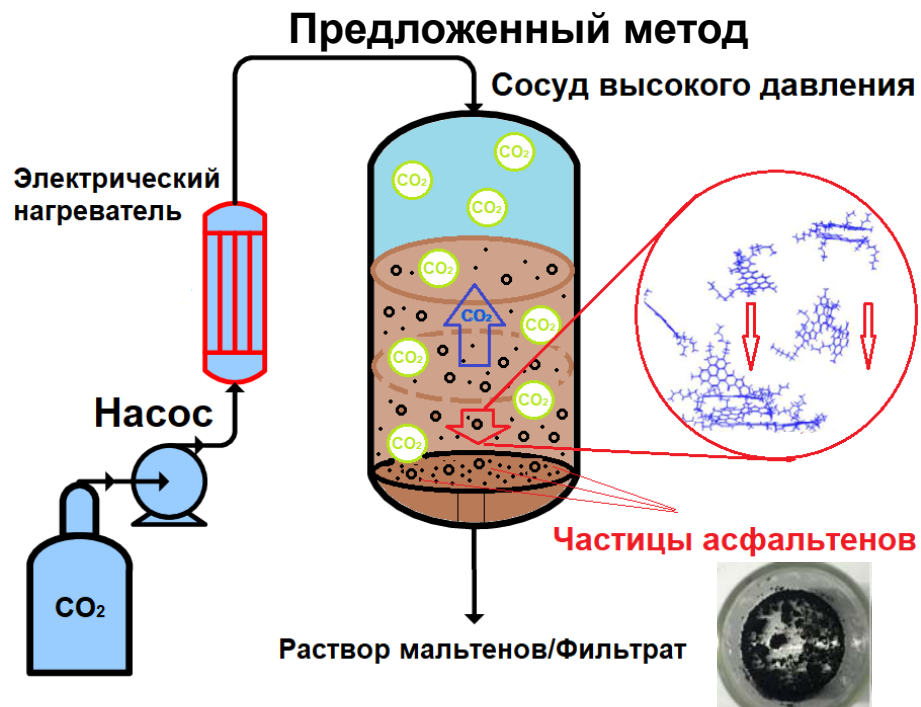
Вакуумный нефтяной остаток (гудрон)**



*Припахайло А.В., Магомедов Р.Н., Марютина Т.А. // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 4. С. 306-314.

**Magomedov, R., Pripakhaylo, A., Maryutina, T. // Separation Science and Technology. 2020. V. 56. № 15. P. 2626-2633.

Метод выделения асфальтенов из состава тяжелых нефтей и нефтяных остатков с использованием сверхкритического CO₂



Метод выделения асфальтенов

Предложенный метод

ASTM 6560 (IP 143)

Температура, °С	110	-
Давление, бар	300	атм
Разбавитель нефтяного образца	толуол	н-гептан
Соотношение разбавитель/нефтяной образец	0.5-7/1	30/1
Время статического периода (осаждение), мин	60	120
Время динамического периода (промывка и осушка осадка), ч	1.5	до 24
Условие перехода между стадиями	изменение параметров	перенос пробы