

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

научного семинара «Химия нефти и нефтехимия, химические аспекты рационального природопользования и экологии»

Федерального государственного бюджетного учреждения науки
Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук
(ИХН СО РАН), протокол № 50 от «29» мая 2025 г.

СЛУШАЛИ: доклад доктора химических наук, профессора Доломатова Михаила Юрьевича «Теория систем с хаосом химического состава» (Уфимский государственный нефтяной технический университет).

В докладе профессора Доломатова М.Ю. представлена развиваемая автором теория, в которой вещество рассматривается как многокомпонентная система с хаосом химического состава (МСХС). Согласно данной теории, МСХС можно разделить на системы с малым хаосом, которые идентифицируются химиками как индивидуальные вещества (дальтониды), и системы со значительным хаосом состава, к которым относятся геохимические и биогеохимические объекты: гуминовые вещества, торфы, пелоиды, каустобиолиты, нефти, природные газы, вулканогенные системы, газоконденсаты, асфальты, продукты метаболизма живого вещества и др. Кроме того, к МСХС принадлежат и техногенные системы, близкие по своим статистическим свойствам к природным системам. К ним относятся нефтепродукты и фракции нефтей, продукты переработки твердого топлива, техногенные углеводородные газы, углеводородные масла и топлива, асфальтены и смолы, продукты полимеризации многокомпонентных мономерных и олигомерных систем, полимерные смеси, продукты термо- или фотодеструкции органических веществ и т.д. В космосе к МСХС относятся органическое и неорганическое вещество метеоритов и космической пыли, вещества межзвездных газопылевых туманностей, гигантских молекулярных облаков.

Химически чистое вещество в развиваемой теории рассматривается как многокомпонентная система в виде суммы подсистем доминирующего компонента и многокомпонентной стохастической подсистемы компонентов - примесей. Для доминирующего компонента справедливы основные законы химии, включая законы постоянства состава и действующих масс. В МСХС эти законы нарушаются. Особенностью МСХС является возможность существования в элементарном объеме среды большого числа компонентов различной природы – от простых молекул до сложных веществ.

Автором теории проанализированы основные закономерности физики и химии МСХС и выделен ряд их особенностей.

Показано, что для МСХС характерны бернуллиевские распределения состава по термодинамическим потенциалам, в частности свободной энергии. Существуют иерархические ряды (ансамбли) распределений термодинамических потенциалов, в том числе распределение по свободной

энергии Гиббса, и связанных с этими величинами свойств, вид этих распределений в зависимости от вероятности различия компонентов. Следствием является нормальное распределение компонентно-фракционного состава нефтей и других углеводородных систем по температурам кипения.

В результате имитационного моделирования МСХС методом Монте-Карло установлено, что нормальное (Гауссовское) распределение свойств по термодинамическим потенциалам возникает при вероятности различия компонентов в интервале от 0.2 до 0.8.

МСХС обладают устойчивостью, самовоспроизводимостью и расширенным спектром времен релаксаций. Устойчивость и самовоспроизжимость означает, что вид распределения не изменяется при дроблении и фракционировании системы. В теории предполагается, что источником возникновения и эволюции систем с хаосом химического состава является рост энтропии разнообразия компонентов в квазиизолированной системе. Любое вещество стремится к максимуму энтропии разнообразия.

МСХС обладают детерминированным хаосом, когда средние значения и дисперсии функций распределения состава закономерно (чаще всего линейно) изменяются с ростом температуры и во времени. Следствием этого является то, что каждое вещество сохраняет информацию о всех природных и технических средах, в которых находится, и о физико-химических процессах, в которых оно участвует.

Согласно теории, фазовые переходы в МСХС характеризуются пересечением в пространстве и времени. Один фазовый переход запаздывает, то есть не успевает окончиться, как начинается другой. Отсюда следует эффект – пространственно-временного пересечения фазовых переходов. Например, одни компоненты перешли в твердое состояние, а другие еще существуют в виде жидкости или газа, или процесс стеклования еще не закончился, а начался переход в вязко-текучее состояние компонентов другой части системы. Очень интересны процессы пересечения фазовых переходов первого и второго рода и сопряжение фазовых переходов «диэлектрик–полупроводник», «диамагнетик–парамагнетик» и «твердая фаза-жидкость» в нефтяных дисперсных системах. Из этих свойств фазовых переходов следует полиморфность органических и неорганических МСХС, то есть их значительное структурное разнообразие.

Выделены особенности макрокинетики химических процессов в МСХС

Согласно развиваемой теории, кинетика процессов в МСХС имеет свои особенности: в этих системах целесообразно рассматривать не отдельные реакции, а химический процесс из множества реакций с участием разнообразных компонентов. При этом основной закон химической кинетики - закон действующих масс, не выполняется в МСХС, вследствие нарушения закона постоянства состава.

Из распределения потенциала Гиббса стохастической многокомпонентной системы следует, что в химических процессах косвенно участвуют все, даже самые химически инертные компоненты, так как они

влияют на распределение общего потенциала и являются своеобразными катализаторами или, наоборот, ингибиторами процесса. Это означает, что все активные и инертные компоненты осуществляют коллективное воздействие на реагирующую систему. Таким образом, в многокомпонентных природных и технических средах невозможное с точки зрения классической термодинамики, становится возможным. Такое явление присуще не только системам с сильным хаосом состава. В дальтонидах примеси также влияют на химические реакции и свойства, например, высокочистое железо обладает повышенной инертностью к кислороду и кислотам, по сравнению с обычным. В нефтехимии известно, что процесс пиролиза углеводородов и их смесей ускоряется водяным паром, который не вступает в реакции.

Математическое моделирование показывает, что в общем случае химические процессы с участием МСХС являются коллективными, неэргодическими и нестационарными, но возможны стационарные варианты. Стационарные процессы подчиняются кинетическим законам, аналогам кинетики реакций первого порядка. Нестационарные процессы, в которых константа скорости изменяется во времени, подчиняются законам типа Авраами с степенным показателем при времени.

На примере термоллиза углеводородных систем и нефтей показано, что кинетика выхода газообразных продуктов термоллиза лучше описывается моделями стационарной кинетики, а выход остатков и дистиллятов моделями нестационарной кинетики.

В процессах химических превращений МСХС наблюдается компенсационный эффект (КЭФ), который заключается в связи усреднённых по составу эффективных энергий активации и энтропий процесса. Существование КЭФ свидетельствует о подобии химических механизмов процесса. В отличие от классических КЭФ, для нестационарных процессов с участием МСХС, также характерен КЭФ для энергий активации и энтропий, полученных для различных временных интервалов.

В теории проанализированы закономерности высокотемпературных процессов

Пиролиз любого углеводорода в газовой фазе сопровождается формированием МСХС и самовоспроизводимостью углеводородов различных гомологических рядов. В реакторе, при времени процесса пиролиза свыше 0,8 с., независимо от природы системы происходит переход к детерминированному хаосу, который выражается в линейном изменении параметров функции нормального распределения состава от температуры и времени.

Показана возможность колебательных процессов термонденсации вещества в условиях совмещения явлений автокатализа и кинетического компенсационного эффекта. Результаты экспериментов означают, что при определенных кинетических параметрах высокотемпературного процесса образования полимеров и углеродистых веществ – пеков, коксов и т.д. могут возникать колебания концентраций.

Установлены зависимости выхода углеродистых продуктов

термических процессов с участием МСХС от усредненных по составу потенциалов ионизации и сродства к электрону, а также зависимость энергии активации вязкого течения от этих параметров. Такие закономерности доказывают реальность существования квазичастиц в многокомпонентной среде МСХС. Эти квазичастицы включают все компоненты и существуют только в среде МСХС.

Автором разработан метод электронной феноменологической спектроскопии (ЭФС), который позволяет определить энергии молекулярных орбиталей таких квазичастиц. Метод исследует распределение интегральных широкополосных характеристик поглощения света без выделения отдельных частот или узких полос поглощения (испускания). Установлены эффекты, связывающие интегральные характеристики широких сигналов оптических спектров со свойствами веществ - принцип «Спектр-свойство». Этот принцип использует важную особенность широких сигналов оптических спектров, как носителей информации о веществе. Принцип «Спектр-свойство» дает возможность одним измерением интегральных дескрипторов определить множество физико-химических свойств МСХС и индивидуальных веществ, в частности, характеристик реакционной способности. Предложены способы, основанные на взаимосвязи таких интегральных показателей молекул органических соединений с их эффективным потенциалом ионизации и сродством к электрону.

Интересным приложением теории являются анализ особенностей распределения и ресурсов углеводородов и биомолекул в космосе. Так, имитационное моделирование подтверждает, что распределение химического состава молекул в космосе по стандартным теплотам, свободным энергиям и энтропиям образования нормальное в интервале температур от 2 до 1100 К. Рассчитаны вероятности образования молекул углеводородных систем и биологически активных молекул по полученным из баз данных функциям распределения. Используя термодинамические законы распределения, изучены ресурсы известных биогенных органических веществ в видимой части вселенной, а также модельных фрагментов соединений, аналогичных по составу и структуре углеводородам и другим составляющим нефти, вплоть до смол и асфальтенов. Оценены ресурсы жизненно важных биологически активных веществ аминокислот и азотистых оснований. Полученные данные указывают на возможность их формирования в межзвездной среде космоса. Показано детерминированное линейное изменение дисперсии и математического ожидания распределения в интервале температур от 2 до 1100 К.

Абиогенное формирование нефтеподобных систем происходит в гигантских молекулярных облаках и атмосферах звезд в космосе, а также на Земле и других планетах, в процессах вулканогенеза, термокаталитических процессах в литосфере и др.

Самовоспроизводимость углеводородов в процессе пиролиза означает, что нефтеподобные системы со значительным хаосом состава могли сформироваться в результате эндогенных процессов пиролиза углеводородов

и органических соединений в недрах планет. При этом, теория не исключает биогенное формирование нефти по механизму каталитического пиролиза осадочного биогенного вещества в условиях резкого повышения температур и давлений. Констатируется многомаршрутность процесса генезиса углеводородных систем.

Таким образом, развиваемая Доломатовым М.Ю. теория имеет фундаментальное и прикладное значение. Ее положения могут быть широко использованы для развития различных направлений нефтехимии и нефтепереработки, а также при подготовке специалистов по нефтехимии, физической химии, химической технологии.

Председатель семинара
вед. науч. сотр., д-р хим. наук

Сагаченко Т.А

Заместитель директора ИХН СО РАН по НР
гл. науч. сотр., д-р хим. наук

Кудряшов С.В.,