

ситете, а также подбор оптимальных температур для процесса, с целью получения зимнего и арктического дизельного топлива 1 класса [4]. В основе компьютерной моделирующей системы заложена математическая модель процесса каталитической депарафинизации, разработанная с учетом физико-химических закономерностей протекания процесса, а именно механизма, термодинамики и кинетики протекающих реакций, дезактивации катализатора.

В качестве исходных данных для исследования влияния температуры процесса каталитической депарафинизации были использованы экспериментальные данные – два различных состава сырья, отличающиеся содержанием н-парафинов, которые оказывают наибольшее влияние на предельную температуру фильтруемости дизельного топлива.

В процессе исследования температуры в диапазоне от 320 °С до 360 °С (с шагом 10 °С при других постоянных технологических параметрах) было установлено, что увеличение температуры процесса способствует понижению содержания н-парафинов, выход продукта и предельной температуры фильтруемости получаемого компонента дизельного топлива.

В первую очередь, это связано с тем, что при увеличении температуры процесса происходит увеличение скорости целевой реакции гидро-

крекинга, которая приводит к уменьшению содержания н-парафинов, снижению предельной температуры фильтруемости, а также выхода продукта, так как в ходе этой реакции все большее и большее число длинноцепочечных парафинов превращается в короткоцепочечные парафины бензиновой фракции.

В ходе работы также была проведена оптимизация температуры процесса каталитической депарафинизации для получения топлива зимних и арктических марок. Были подобраны такие температуры процесса, что предельная температура фильтруемости дизельного топлива соответствовала значению для зимней марки 1 класса (–26 °С), и марки арктического дизельного топлива 1 класса (–44 °С).

Таким образом, в ходе исследования с использованием компьютерной моделирующей системы была изучена зависимость состава и качества дизельного топлива от температуры процесса каталитической депарафинизации.

Также были подобраны оптимальные температуры процесса каталитической депарафинизации для сырья двух различных составов с целью получения зимнего и арктического дизельного топлива.

Работа выполнена в рамках государственного задания «Наука», проект № 10.13268.2018/8.9.

### Список литературы

1. Богданов И.А., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2018.– №11.– С.37–42.
2. Груданова А.И., Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Сергиенко С.А., Красильникова Л.А., Мисько О.М. // *Мир нефтепродуктов*, 2013.– №12.– С.3–5.
3. Киселёва Т.П., Алиев Р.Р., Посохова О.М., Целютина М.И. // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2016.– №1.– С.3–4.
4. Белинская Н.С., Францина Е.В., Иванчина Э.Д., Луценко А.С., Афанасьева Д.А. // *Мир нефтепродуктов*, 2018.– №12.– С.25–32.

## СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫЕ ВЕЩЕСТВА КАК ОСНОВНОЙ СТРУКТУРИРУЮЩИЙ КОМПОНЕНТ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова  
Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, strelyaev.artiom@gmail.com

Образование асфальтеновых отложений является одной из основных проблем нефтехимической промышленности, которая возникает на

всех стадиях технологического процесса, включая добычу, транспортировку и переработку. В связи с истощением запасов традиционных

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатели	Объект	
	Сырая нефть	Прямогонный мазут
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	837,80	934,20
Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с:		
при 20 °С	4,66	384,70
при 50 °С	2,89	69,50
Содержание серы, % мас.	0,397	0,542
Массовая доля асфальтенов, % мас.	2,57	2,76
Массовая доля смол, % мас.	3,84	9,85

источников углеводородов, наблюдается тенденция к разработке месторождений тяжёлого нефтяного сырья, которое, в свою очередь, содержит большое количество смолисто-асфальтеновых веществ. Добыча и переработка данного типа сырья требует модернизацию уже имеющихся технологий, а также разработку новых технологических схем процессов облагораживания тяжёлой нефти.

Смолисто-асфальтеновые вещества вносят большой вклад в стабильность нефтяных дисперсных систем (НДС), влияют на устойчивость сырья, находящегося в нефтяном коллекторе, и на смачиваемость пласта. Ввиду своих физико-химических свойств асфальтены более склонны к межмолекулярным взаимодействиям, и, как следствие, к образованию агрегатов. Смолы являются природными ингибиторами агрегирования, так как они образуют барьер между асфальтеновым агрегатом и неполярными компонентами дисперсионной среды [1].

Цель работы – сравнение фракций асфальтенов, осаждённых с помощью н-гептана из различного тяжёлого нефтяного сырья.

Объектом исследования были выбраны сырая нефть и прямогонный мазут. Физико-химические свойства объектов представлены в таблице 1.

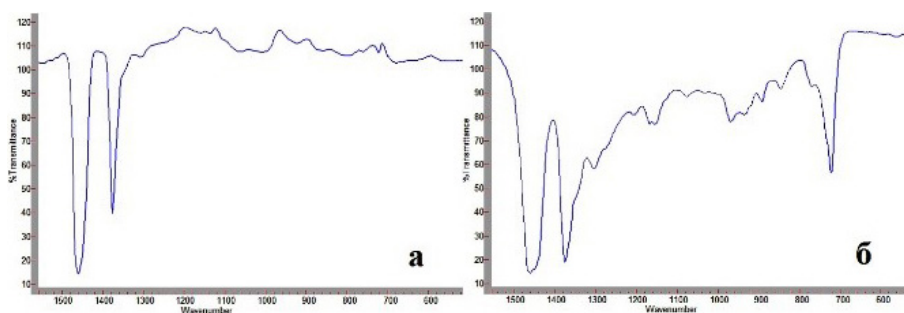
Выделение асфальтенов проводили по «холодному» методу Гольде. В качестве осадителя использовали н-гептан. Внешний вид полученных образцов представлен на рисунке 1.

Затем проводили исследование полученных образцов асфальтенов методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Carry 600 Series FTIR Spectrometer фирмы Agilent Technologies. Регистрацию ИК-спектров проводили в диапазоне 500–3600 см<sup>-1</sup>.

В спектре асфальтенов, полученных из сырой нефти (рисунок 2а), наблюдаются полосы поглощения, соответствующие полиядерным конденсированным системам 1459 см<sup>-1</sup>. Имеются интенсивные полосы, соответствующие валентным колебаниям N–O в нитрогруппах: 1480 см<sup>-1</sup>, 1400 см<sup>-1</sup>, 1340 см<sup>-1</sup>, 1307 см<sup>-1</sup>, 970 см<sup>-1</sup>, 937 см<sup>-1</sup>. Наблюдается полоса 1376 см<sup>-1</sup>, соответствующая валентным колебаниям C–S. По дан-



**Рис. 1.** Внешний вид асфальтенов



**Рис. 2.** ИК-спектры асфальтенов: а – выделенные из сырой нефти, б – выделенные из мазута

ным спектрального анализа можно утверждать, что данный спектр соответствует асфальтенам типа континент.

В ИК-спектре асфальтенов, выделенных из мазута (рисунок 2б), наблюдаются полосы поглощения, соответствующие полиядерным конденсированным системам  $1459\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $1376\text{ см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям

C–S. Полосы, соответствующие валентным колебаниям N–O в нитрогруппах C–N:  $1340\text{ см}^{-1}$ ,  $970\text{ см}^{-1}$ ,  $937\text{ см}^{-1}$ . Широкая полоса около  $720\text{ см}^{-1}$  соответствует алифатическим ( $-\text{CH}_2-$ ) и сернистым (C–S) колебаниям. По данным спектрального анализа можно утверждать, что данный спектр соответствует асфальтенам типа архипелага.

### Список литературы

1. Punase A., Hascakir B. *Influence of resins and asphaltenes on the structural and rheological properties of petroleum disperse systems // Energy and Fuels, 2017. – Vol.31. – №1. – P.65–72.*

## ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ СГОРАНИИ УГЛЕВОДОРОДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ, В УСЛОВИЯХ ДИЗЕЛЬНОГО ДВИГАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

А.А. Сычева, М.В. Майлин, Е.В. Францина

Научный руководитель – к.т.н., научный сотрудник Е.В. Францина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Целью данной работы является оценка стабильности радикалов, образующихся при сгорании углеводородов различного строения, в условиях дизельного двигателя ( $t=2000\text{ °C}$ ,  $p=50\text{ атм.}$ ) методом молекулярного моделирования DFT (базис B3LYP 3-21G). Стабильность радикалов оценивалась через степень локализации заряда путём расчёта его значения на атомах углерода, образующихся из углеводородов различного состава и строения, входящих в состав дизельной фракции.

Объектом исследования стали радикалы, образующиеся при сгорании из молекул нормальных парафинов, нафтенов и аренов с длиной цепи от  $\text{C}_{10}$  до  $\text{C}_{20}$ , содержащихся в дизельных фракциях. Расчёты проводили квантово-химическим методом DFT (базис B3LYP 3-21G) на программе Gaussian в условиях дизельного двигателя при  $t=2000\text{ °C}$ ,  $p=50\text{ атм.}$  На основе проведенных расчётов была оценена степень локализации заряда в парафиновых, нафтеновых и ароматических радикалах по значению максимального заряда на атоме углерода. Результаты расчётов представлены в таблицах 1–3 для парафиновых, нафтеновых и ароматических радикалов соответственно.

Сравнивая значения абсолютной величины заряда в молекуле радикала для каждой гомологической группы углеводородов, можно сделать вывод о том, что степень локализации заряда максимально концентрируется:

1. У радикалов, образующихся из парафинов линейного строения  $\text{C}_{10}$ – $\text{C}_{20}$  заряд максимально локализуется на втором и предпоследнем атоме углерода. Величина максимального заряда составляет  $0,01\text{ эВ}$  при средней величине зарядов на остальных атомах в радикале  $0,0001\text{ эВ}$ .

2. У радикалов, образующихся из нафтенов (циклогексаны) с алкильным заместителем от  $\text{C}_{10}$  до  $\text{C}_{20}$  заряд максимально локализуется в кольце на втором атоме углерода от атома с алкильным заместителем. А также на первом атоме углерода в алкильной цепи. Величина максимального заряда в кольце составляет  $0,09\text{ эВ}$ , в алкильной цепи  $0,06\text{ эВ}$  при средней величине зарядов на остальных атомах в кольце  $0,009\text{ эВ}$ , в алкильной цепи  $0,005\text{ эВ}$ .

3. У радикалов, образующихся из аренов с длиной алкильного заместителя от  $\text{C}_{10}$  до  $\text{C}_{20}$  заряд максимально локализуется в бензольном кольце на втором атоме углерода от атома с алкильным заместителем. А также на первом атоме углерода в алкильной цепи. Величина макси-