

Таблица 2

Результаты расчета бензина с октановым числом 95

	95		
<b>ОЧИ</b>	95	95,5	95,5
<b>ДНП</b>	62,35	73,86	69,42
<b>Бензол, % масс.</b>	0,82	0,95	0,99
<b>Ароматика, % масс.</b>	35	34,92	35
<b>Олефины, % масс.</b>	6,45	6,12	7,91
<b>Сера, % масс.</b>	0,001	0,001	0,001
<b>ОЧМ</b>	88	88	88
<b>Себестоимость</b>	19360	20661	21187

Бензин представленный в 1 колонке таблицы 2 обладает, более низким ОЧИ и низкой себестоимостью. Остальные же характеристики данного бензина не отличаются от более дорогих аналогов.

Таблица 3

Результаты расчета бензина с октановым числом 98

	98		
<b>ОЧИ</b>	98	98,5	98,5
<b>ДНП</b>	85,99	58,42	83,03
<b>Бензол, % масс.</b>	0,65	0,85	0,96
<b>Ароматика, % масс.</b>	35	34,59	35
<b>Олефины, % масс.</b>	7,58	4,4	4,47
<b>Сера, % масс.</b>	0,001	0,001	0,001
<b>ОЧМ</b>	91	91	91
<b>Себестоимость</b>	19371	23581	23671

В таблице 3 у бензина с низкой себестоимостью хуже немного характеристики. Так содержание олефинов возросло приблизительно в 1,5 раза. Но все характеристики находятся в допустимых пределах. Следовательно, данный вид топлива пригоден для использования.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00086)*

Литература:

1. TheGlobalEconomy [электронный ресурс]. URL: [https://ru.theglobaleconomy.com/rankings/gasoline\\_consumption](https://ru.theglobaleconomy.com/rankings/gasoline_consumption) (дата последнего обращения: 13.02.2020).
2. Neftegaz [электронный ресурс]. URL: <https://neftegaz.ru/news/petroleum-products/501938-v-rossii-rekordno-upal-sprosa-na-benzin/> (дата последнего обращения: 13.02.2020).

**РАЗРАБОТКА МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ ИХ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА И ЭФФЕКТА ВВЕДЕННОЙ ПРИСАДКИ**

**М.В. Майлин, Е.В. Францина, В.В. Машнич**

Научный руководитель - научный сотрудник Е.В. Францина

**Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, Томск, Россия**

Как известно, любая система (в том числе и нефтяная дисперсная система) обладает энергией, которая складывается из суммы кинетических энергий хаотического движения всех молекул и потенциальных энергий их взаимодействия друг с другом. По характеру взаимодействия дисперсной фазы и дисперсионной среды согласно П.А. Ребиндера, удельная свободная энергия определяется как соразмерное значение средней кинетической энергии теплового движения [1]:

$$E_{\text{вн}} = \frac{kRT}{N_A r^2}$$

где  $k$  – коэффициент пропорциональности;

$T$  – температура, К;  $r$  – средний радиус частиц, м;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$N_A$  – число Авогадро (число молекул в моле вещества), моль<sup>-1</sup>

При охлаждении системы, т.е. уменьшении температуры вследствие отвода тепла, энергия ее также уменьшается.

**СЕКЦИЯ 12. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ  
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2 – ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ.**

Однако ввиду наличия межмолекулярных взаимодействий между углеводородами значение внутренней энергии может как увеличиваться, так и уменьшаться. С физической точки зрения, согласно закону Био-Фурье, градиент температуры есть величина прямопропорциональная тепловому потоку [2]:

$$q = -\lambda \text{grad}T$$

Таким образом, сопоставляя прямую пропорциональность энергии дисперсной системы с температурой и отводимой теплоты с температурой, температуру застывания дизельной дисперсной системы можно представить, как прямую пропорциональность между разностью отдаваемой теплоты, внутренней энергией системы, теплотой кристаллизации и энергией межмолекулярного взаимодействия:

$$T \sim E_{\text{вн}} + Q_{\text{кр}} + E_{\text{взаим}} - Q_{\text{отв}}$$

где  $Q_{\text{отв}}$  - количество отводимой теплоты, кДж

$E_{\text{вн}}$  - внутренняя энергия системы, кДж

$Q_{\text{кр}}$  – теплота кристаллизации н-парафинов, кДж

$E_{\text{взаим}}$  - энергия межмолекулярного взаимодействия, кДж

Следовательно, температура застывания будет тем ниже, чем меньше содержание н-парафинов в смеси и меньше значение имеет энергия межмолекулярных взаимодействий.

Так как на низкотемпературные свойства дизельного топлива наибольшее влияние оказывают концентрация присадки, содержание парафинов нормального строения, а также содержание ароматических углеводородов, были проведены квантово-химические для следующих молекул и комплексов:

- Н-парафин
- Ароматика
- Депрессор
- Комплекс «н-парафин...н-парафин»
- Комплекс «н-парафин...ароматика»
- Комплекс «н-парафин...депрессор»
- Комплекс «ароматика...депрессор»

В качестве депрессора в данной работе рассматривался винилацетат, как активная часть полиэтиленвинилацетатных низкотемпературных присадок. Углеводороды рассматривались от C10 до C22.

За основу был взят механизм адсорбции присадки на поверхности образовавшихся зародышей н-парафинов, что в конечном итоге подавляет дальнейшие процессы кристаллизации. В качестве «зародышей» кристаллов н-парафинов рассматривались комплексы, состоящие из двух молекул н-парафинов. Также в данной работе были учтены реакции растворения (взаимодействия) н-парафиновых углеводородов ароматическими.

Целью работы стало исследование влияния межмолекулярных взаимодействий углеводородов между собой и входящей состав дизельных топлив депрессорной присадки на характер изменения температуры застывания. Все расчеты проводились с помощью программного комплекса квантово-химических расчетов Gaussian при стандартных условиях – 298 К и 0,1 МПа [3].

В таблице 1 приведены результаты расчета энергий взаимодействия и энергии Гиббса для всех 4 комплексов.

Из данных таблицы 1 видно, что для комплексов «н-парафин...н-парафин» наблюдаются наибольшее значение энергии взаимодействия, что подтверждает факт о том, температура застывания тем выше, чем больше содержание н-парафинов в смеси. С другой стороны видно, что энергия взаимодействия комплексов «ароматика...н-парафинов» меньше, чем энергия межмолекулярного взаимодействия н-парафинов между собой (7,70 кДж и -6,13 кДж соответственно), следовательно наличие большего содержания ароматики в смеси будет снижать температуру застывания ДТ, что подтверждается на практике – ароматические углеводороды при большом содержании относительно н-парафинов выступают в роли растворителя для нормальных алканов, что в свою очередь снижает температуру застывания смеси. При добавлении в дизельную систему депрессора наблюдается снижение энергий межмолекулярных взаимодействий для н-парафинов (с 7,70 кДж до 4,43 кДж, что свидетельствует о том, что введение присадки уменьшает температуры застывания, что подтверждается на практике.

**Таблица**

**Значения энергий взаимодействий и энергии Гиббса для комплексов**

Комплексы углеводородов	Е, кДж/моль	Энергия Гиббса, кДж/моль
Комплекс «н-парафин...н-парафин»	<b>7,70</b>	<b>46,02</b>
Комплекс «н-парафин...винилацетат»	<b>4,43</b>	<b>46,47</b>
Комплекс «ароматика...н-парафин»	<b>-6,31</b>	<b>-48,81</b>
Комплекс «ароматика...винилацетат»	<b>4,03</b>	<b>48,29</b>

В основу математической модели определения температуры застывания (кристаллизации) дизельного топлива положено модифицированное уравнение Шредера-Ле-Шателье в следующем виде:

$$\ln \varphi_{\text{пр}} = \left[ \sum \frac{\Delta H_{\text{пл},i}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{пл},0,i}} - \frac{1}{T_{\text{заст}}} \right) \cdot w_{\text{н-пар}} + \frac{\Delta H_{\text{пл,ДТ}}}{R} \cdot \left( \frac{1}{T_{\text{заст.нач,ДТ}}} - \frac{1}{T_{\text{заст}}} \right) \cdot (1 - w_{\text{н-пар}}) \right] \cdot f(C_{\text{пр}}, w_{\text{н-пар}}, w_{\text{аром}}, E_{\text{вз}}, G_{\text{вз}})$$

где  $\varphi_{\text{пр}}$  – объемная доля добавляемого депрессора

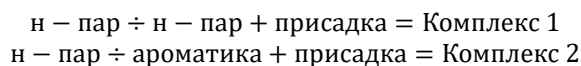
$\Delta H_{\text{пл},i}$ ,  $T_{\text{пл},0,i}$  – энтальпия кристаллизации (кДж/моль) и температура плавления (К) для индивидуальной молекулы н-парафина соответственно;

$\Delta H_{\text{пл,ДТ}}$ ,  $T_{\text{заст.нач,ДТ}}$  – энтальпия кристаллизации (кДж/моль) и температура плавления (К) для дизельного топлива соответственно;

$w_{\text{н-пар}}$ ,  $w_{\text{аром}}$  – массовое содержание н-парафинов и ароматики в дизельном топливе;

$E_{\text{вз}}$ ,  $G_{\text{вз}}$  – энергия взаимодействия и энергия Гиббса для комплексов, полученные квантово-химическими методами расчета.

На основании данных о приемистости присадки и ее влияния на температуру застывания в зависимости от группового состава и физико-химических характеристик, были произведены следующие расчеты реакций межмолекулярного взаимодействия между «зародышем» кристалла н-парафина с присадкой и с ароматическими УВ. Схематично процесс взаимодействия можно отразить следующим образом:



Для определения функциональных зависимостей были определены значения энергии межмолекулярного взаимодействия (в кДж/моль), так как данный показатель напрямую влияет на энергетику системы, изменяя значение энергии системы.

Суммарное выражение для уравнений межмолекулярных реакций выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta G_{\text{вз.н-пар}} + \Delta G_{\text{вз.н-пар...прис}}}{R \cdot T_{\text{заст}}} \cdot w_{\text{н-пар}}^{(E_1+E_2) \cdot (C_{\text{пр}}+w_{\text{н-пар}})} \cdot C_{\text{прис}}^{(E_1-E_4) \cdot C_{\text{пр}}} \cdot (C_{\text{пр}} + w_{\text{н-пар}})^{\sum E \cdot (C_{\text{пр}}+w_{\text{н-пар}})} + \\ & + \frac{\Delta G_{\text{вз.н-пар...ар}} + \Delta G_{\text{вз.ар...прис}}}{R \cdot T_{\text{заст}}} \cdot w_{\text{ар}}^{(E_2+E_3) \cdot (C_{\text{пр}}+w_{\text{аром}})} \cdot C_{\text{прис}}^{(E_3-E_4) \cdot C_{\text{пр}}} \cdot (C_{\text{пр}} + w_{\text{аром}})^{\sum E \cdot (C_{\text{пр}}+w_{\text{н-пар}})} \end{aligned}$$

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета.*

#### Литература

1. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Коллоидная химия. Избранные труды. – М.: Наука, 1978. – 398 с
2. Кутателадзе С. С. Основы теории теплообмена. — Изд. 5-е перераб. и доп. — М.: Атомиздат, 1979, 416 с.
3. Сербя П.В., Мирошниченко С.П., Блинов Ю.Ф. Квантово-химические расчеты в программе GAUSSIAN по курсу «Физика низкоразмерных структур». Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012, 100 с.
4. Пучков Н.Г. Дизельные топлива. Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы. Москва - Ленинград, 1953. – 194 с.