

ботки нефти без значительных затрат на проведение эксперимента [3].

С помощью математической модели процесса гидрокрекинга вакуумного газойля было исследовано влияние температуры и давления на выход предельных и ароматических углеводородов.

Математическая модель и алгоритм решения дифференциальных уравнений реализованы в программе на языке Паскаль.

В качестве исходных данных для расчетов выбраны два состава сырья, отличающихся содержанием различных групп углеводородов. Содержание парафинов и нафтенов изменяется от 61 % мас. до 65 % мас., содержание аромати-

ческих углеводородов изменяется от 27 % мас. до 30 % мас., содержание смол изменяется от 7 % мас. до 9 % мас.

Результаты расчетов отражены на графиках (рис. 1, 2).

В результате исследования выявлены закономерности влияния давления и температуры на выход ароматических углеводородов. Показано, что разработанная математическая модель чувствительна изменяющемуся составу сырья и технологических условий в процессе гидрокрекинга.

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

Список литературы

1. Дик П.П., Надеина К.А., Казаков М.О., Климов О.В., Герасимов Е.Ю., Просвири И.П., Носков А.С. Гидрокрекинг вакуумного газойля на NiMo/AAC-Al₂O₃ катализаторах, приготовленных с использованием лимонной кислоты: влияние температуры термообработки катализатора // Катализ в промышленности, 2017.– №5.– С.359–372.
2. Хавкин В.А., Гуляева Л.А., Чернышева Е.А., Петров С.М., Лахова А.И. Превращение углеводородов в процессе гидрокрекинга // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2017.– №4.– С.4–8.
3. Белинская Н.С., Францина Е.В., Иванчина Э.Д., Луценко А.С., Афанасьева Д.А. Нестационарная математическая модель процесса каталитической изодепарафинизации дизельных топлив // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2018.– №12.– С.25–32.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ, СОДЕРЖАЩИХСЯ В ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЯХ, МЕТОДОМ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

А.А. Бердникова, В.В. Машнич, 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 исследования является определение энергии молекул углеводородов, содержащихся в дизельных фракциях, а также оценка вероятности возникновения межмолекулярных взаимодействий при различных термобарических условиях.

Исследование проводилось с помощью программного продукта Gaussian. Квантово-химический пакет Gaussian предназначен для расчета структуры и свойств молекулярных систем [1].

Из таблицы 1 следует, что энергия молекул уменьшается в ряду парафины, изопарафины, нафтены, ароматика, полиароматика: $E(C_{10}H_{22})=841,61$ кДж/моль•К, $E(i-C_{10}H_{22})=840,30$ кДж/моль•К, $E(C_{10}H_{20})=781,54$

кДж/моль•К, $E(C_{10}H_{14})=592,15$ кДж/моль•К, $E(C_{10}H_8)=408,28$ кДж/моль•К). Наименьшее зна-

Таблица 1. Сравнение энергий молекул углеводородов в дизельных фракциях при различных температуре и давлении

Углеводород	$E_{\text{инд. у/в}}$, кДж/моль•К	
	T=298 К, p=1 атм.	T=2273 К, p=50 атм.
Декал	841,61	1932,59
Изодекал	840,30	1932,56
Изобутилциклогексан	781,54	1766,28
Изобутилбензол	592,15	1438,92
Нафталин	408,28	1040,92

Таблица 2. Значения энергий алкилзамещенных молекул в условиях двигателя

Алкильный заместитель	Энергия алкилзамещенной молекулы, кДж/моль • К		
	Нафталин	Бензол	Циклогексан
н-С ₃ H ₈	1599,64	1423,21	1618,34
н-С ₁₅ H ₃₂	3833,91	3657,42	3853,04

Таблица 3. Энергия взаимодействия молекул углеводородов, E, кДж/моль • К, при стандартных условиях

	Пропан	Бутан	Бензол	Изобутил бензол	Нафталин	Изобутил нафталин
Декан	7,70	7,90	4,97	8,05	7,43	7,77
Изодекан	7,78	7,90	7,86	8,16	7,81	8,09
Октадекан	7,34	7,59	7,24	5,02	6,75	6,90
Изоокта Декан	6,80	7,22	4,87	5,16	6,50	7,50

чение энергии характерно для полиароматических соединений, имеющие двойное π – электронное облако, что способствует стабилизации молекулы за счет меньшей энергии колебания атомов и соответственно ее меньшей реакционной способности.

При этом энергии молекул парафинов и изопарафинов имеют близкие значения: E (декан) = 841,61 кДж/моль • К, E (изодекан) = 840,30 кДж/моль • К. Данный факт позволяет сделать вывод о том, что влияние скелетной изомеризации парафинов практически не влияет на энергию молекулы.

При переходе от стандартных температуры и давления к условиям дизельного двигателя, энергия молекул увеличивается примерно в 2,2–2,6 раз. Данный факт связан с ускорением броуновского движения атомов, увеличивающим колебательные и вращательные движения атомов.

Во всех группах углеводородов наблюдается факт, что с увеличением длины заместителя молекулы ее энергия увеличивается.

На основе экспериментальных данных, представленных в таблице 2, для каждой группы

углеводородов было получено уравнение, позволяющее оценить энергию молекулы в зависимости от длины алкильного радикала в условиях дизельного двигателя:

$$E = 0,5683 \cdot l^2 + 173,76 \cdot l + 909,36 \quad (\text{ароматика})$$

$$E = -0,0001 \cdot l^2 + 186,19 \cdot l + 1041,1 \quad (\text{полиароматика})$$

$$E = -0,0076 \cdot l^2 + 186,33 \cdot l + 1059,7 \quad (\text{нафтенны}),$$

где L – длина углеводородной цепи радикала.

Оценка энергии взаимодействия парафиновых углеводородов дизельных фракций, представленная в таблице 3, показала, что в стандартных условиях межмолекулярных сил не возникает в виду преобладания сил отталкивания над силами притяжения. Для возникновения межмолекулярных сил необходима дополнительная энергия, например, за счет повышения температуры, либо добавления специальных реагентов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

Список литературы

1. Сербя П.В., Блинов Ю.Ф., Мирошниченко С.П. Квантово-химические расчеты в программе Gaussian. – Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012. – 100с.