

На правах рукописи



КОЛЕДИН ОЛЕГ СЕРГЕЕВИЧ

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТОНАЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Уфа-2023

Работа выполнена на кафедре «Технология нефти и газа» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Доломатов Михаил Юрьевич

Официальные оппоненты: **Офицеров Евгений Николаевич**
доктор химических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Российский химико-
технологический университет имени
Д.И. Менделеева» / профессор кафедры
«Химия и технология биомедицинских
препаратов»

Пивоварова Надежда Анатольевна
доктор технических наук, профессор
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования «Астраханский
государственный технический
университет» / заведующий кафедрой
«Химическая технология переработки
нефти и газа»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии нефти
Сибирского отделения Российской
академии наук, г. Томск

Защита диссертационной работы состоится «21» июня 2023 г. в 15:00
на заседании диссертационного совета 24.2.428.02 при ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» по адресу:

450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский
государственный нефтяной технический университет» и на сайте www.rusoil.net.

Автореферат разослан _____ 2023 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бадикова Альбина Дарисовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

В настоящее время широко распространены современные каталитические процессы производства бензиновых фракций с высоким октановым числом. Техническое и аппаратное оформление процессов представлено рядом отечественных и зарубежных компаний, в частности Ленгипронефтехим, ВНИИНефтехим, UOP, Exxon, Chevron, Shell, IFP и др. В области оптимизации процессов каталитического риформинга и изомеризации широко известны работы И.М. Колесникова, А.Ф. Ахметова, Г.М. Сидорова, С.Н. Овчарова и др. В данных процессах возможно направленное регулирование октановых чисел бензинов путем подбора катализаторов и режимных характеристик, поэтому требуется разработка новых методик прогнозирования и контроля показателей детонации на технологических потоках.

Адекватность прогноза этих показателей имеет большое значение не только для оптимизации и моделирования, но и для автоматизированного контроля технологических процессов. Это касается, в первую очередь, процессов каталитического крекинга, каталитического риформинга, изомеризации и др. Решение данных проблем позволяет повысить качество топлив, и уменьшить издержки технологии.

Следует отметить, что метод QSPR (Quantative structure-property relationship) – «структура-свойство» не применялся к исследованию неидеальных топливных смесей, поэтому интерес представляют его прогностические возможности для исследований такого рода.

Кроме того, интерес представляет апробация моделей для прогноза характеристик воспламеняемости: цетановых чисел, температур вспышки и других важных для химмотологии свойств.

Таким образом, прогноз показателей детонации топлив на основе информации о структуре молекул углеводородов и компонентного состава является актуальным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90085 «Прогнозирование физико-химических свойств углеводородных и гетероатомных компонентов нефтяных систем и моторных топлив». Монография по материалам диссертации, изданная при поддержке РФФИ и фонда имени Бутлерова, удостоена диплома конкурса научных изданий им. первопечатника Ивана Федорова.

Степень разработанности темы

Современные методы прогнозирования физико-химических свойств (ФХС) органических соединений основаны на методологии QSPR и QSAR (Quantative structure-activity relationship). В этих методах широко применяется дескрипторный подход, согласно которому устанавливается связь между ФХС веществ и так называемыми дескрипторами, под которыми понимают численные топологические или физико-химические характеристики, отражающие структуру и свойства веществ.

В этой области широко известны исследования Г. Винера, Д. Цветковича, В.М. Татевского, Н.С. Зефирова и др. Новые подходы в методологии QSPR, QSAR предложены О.А. Раевским, А.А. Варнеком, Е.Н. Офицеровым, И.И. Баскиным, В.Г. Урядовым и др. В области прогнозирования детонационных свойств топлив известны работы Е.А. Смоленского, А.Л. Лapidуса, В.М. Бавыкина, А.Н. Рыжова и др., в которых установлены зависимости между октановыми (ОЧ) и цетановыми числами (ЦЧ) углеводородов и их структурой. Применение метода QSPR к прогнозированию температур вспышки детально рассмотрено С.Г. Алексеевым, В.В. Смирновым, Н.М. Барбиным и др.

Необходимость методики QSPR к прогнозированию воспламеняемости и детонации моторных топлив обусловлена недостаточным развитием теории горения применительно к многокомпонентным углеводородным системам.

Подход к оценке октановых чисел неидеальных бензиновых фракций на основе хроматографического анализа состава, октановых чисел и дипольных моментов индивидуальных углеводородов, предложен Э.Д. Иванчиной, Ю.А. Смышляевой, А.В. Кравцовым и др. Метод QSPR при этом не использовался.

В исследованиях, проведенных ранее под руководством Доломатова М.Ю., для более адекватного прогноза ФХС органических соединений предложено разделять топологические дескрипторы на энергетические и структурные, а также проводить учет всех атомов в молекулах через сумму числа электронов. Для показателей детонации и воспламеняемости моторных топлив такой подход не применялся.

Недостатком работ в области применения методик QSPR является их ограниченность свойствами индивидуальных углеводородов. С точки зрения химмотологии интерес представляют системы углеводородов, включающие большое количество взаимодействующих компонентов, ФХС которых во многих случаях неизвестны. Кроме того, существующие подходы не учитывают влияние всех атомов в молекулах на показатели воспламеняемости и детонации неидеальных углеводородных систем.

Соответствие паспорту научной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствуют паспорту специальности 2.6.12. – «Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ», пункты:

п. 1 «Общие научные основы и закономерности физико-химической технологии нефти и газа. Молекулярное строение нефти и нефтяных систем, физико-химическая механика нефтяных дисперсных систем, их коллоидно-химические свойства и методы исследования».

п. 5 «Химмотологические аспекты физико-химической технологии нефти и газа».

Цель и задачи исследования

Целью данной работы является создание новых методов прогнозирования и контроля характеристик детонации углеводородных компонентов моторных топлив и их неидеальных смесей.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Разработать многофакторные модели «структура-свойство» (QSPR) для прогноза характеристик детонации:

- октановых чисел, полученных исследовательским методом (ОЧИ), для углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов с применением традиционных и новых дескрипторов.

2. Разработать способ контроля ОЧИ неидеальных смесей бензиновых фракций путем сочетания моделей QSPR с хроматографическим анализом химического состава.

3. Разработать технологические рекомендации по автоматизированному контролю качества бензиновых фракций процессов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга.

4. Апробировать модели для прогноза цетановых чисел, температур вспышки и ряда других физико-химических свойств углеводородов.

Научная новизна

1. Впервые для прогноза ОЧИ углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов разработаны адекватные многофакторные нелинейные модели «структура-свойство» (QSPR), построенные с учетом разделения дескрипторов на энергетические и структурные составляющие:

Адекватность моделей подтверждается высоким значением коэффициента детерминации $0.856 < R^2 < 0.998$ и незначительной относительной ошибкой прогноза $0.1 < \Delta < 5.6$.

2. Предложен подход, включающий хроматографический метод определения состава бензиновых фракций, расчет ОЧИ по модели QSPR и расчет дипольных моментов. В результате абсолютная ошибка прогноза ОЧИ бензиновых фракций составляет $0.1 < \Delta_{\text{абс}} < 0.9$ ед.

3. Проведена апробация моделей для цетановых чисел, температур вспышек, критических параметров и коэффициентов теплопроводности. Адекватность моделей подтверждается высоким значением коэффициента детерминации $0.916 < r^2 < 0.998$ и малой относительной ошибкой прогноза.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании использования энергетических, структурных дескрипторов, а также индексов

числа электронов, учитывающих все атомы в молекуле, в методе QSPR для прогноза характеристик детонации углеводородных компонентов моторных топлив.

1. Предложены технологические рекомендации по автоматизированному контролю качества бензинов процессов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга.

2. Разработан способ совместного определения динамики состава и ОЧИ неидеальных смесей бензиновых фракций путем сочетания моделей QSPR с анализом химического состава на технологическом потоке.

3. Разработанные модели и соответствующие компьютерные программы используются в учебном процессе при выполнении лабораторных работ для магистрантов направления 18.04.01 Химическая технология, направленность «Химическая технология топлива и газа».

Методология и методы исследований

Методология исследований заключается в изучении взаимосвязи показателей детонации индивидуальных углеводородов с энергетическими и топологическими структурными дескрипторами, а также индексом числа электронов, учитывающим все атомы в молекуле, и разработки на этой основе нелинейных многофакторных регрессионных статистических моделей «структура-свойство».

Для исследования состава бензиновых фракций проведены хроматографические и хромато-масс-спектрометрические эксперименты. Применены методы теории графов, многофакторного регрессионного анализа, линейной алгебры, молекулярной топологии, квантовой химии, статистической обработки данных.

Для проведения исследований было разработано собственное программное обеспечение для расчета топологических дескрипторов и ОЧ многокомпонентных смесей. В работе были использованы международные и отечественные базы данных ФХС органических соединений.

Положения, выносимые на защиту:

1. Многофакторные модели «структура-свойство» (QSPR) для прогноза характеристик детонации октановых чисел, полученных исследовательским методом (ОЧИ), для углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов с применением традиционных и новых дескрипторов.
2. Способ контроля ОЧИ неидеальных смесей бензиновых фракций путем сочетания моделей QSPR с хроматографическим анализом химического состава.
3. Технологические рекомендации по поточному контролю качества бензиновых фракций процессов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга.
4. Апробация возможности применения моделей для прогноза цетановых чисел, температур вспышки и ряда других физико-химических свойств углеводородов.

Степень достоверности и апробация результатов

При построении моделей использованы отечественные и зарубежные базы данных по ФХС углеводородов моторных топлив. Приведенные в базах данные основаны на результатах измерений на оборудовании, прошедшем метрологическую аттестацию в сертифицированных лабораториях.

Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Международных научных конференциях: «Теория и практика массообменных процессов в химической технологии (Марушкинские чтения)», III Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы и тенденции развития техносферной безопасности в нефтегазовой отрасли», XI Международная школа-конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании», «Новые технологии нефтегазовому региону», «Уфимская осенняя математическая школа – 2020», «Передовые технологии в аэрокосмической отрасли, машиностроении и автоматизации» (Новосибирск, 2021);

Всероссийских научных конференциях: «Российская нефтепереработка и нефтехимия – проблемы и перспективы», «Проблемы современной науки в исследованиях молодых ученых», «Нефть и газ – 2017», «Двадцать шестая всероссийская научная конференции ВНКСФ-26» и на научно-технических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ.

Отдельные результаты работы были представлены на обсуждение на семинарах кафедры «Технология нефти и газа» технологического факультета УГНТУ, совместном семинаре Томского политехнического университета и Института химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, семинарах физико-технического института БашГУ и межвузовских аспирантских семинарах.

Публикации

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 28 научных трудах, из которых 1 монография, 4 статьи в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science, 7 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в журналах, не входящих в перечень ВАК, 13 работ в материалах научных конференций, 1 свидетельство о государственной регистрации программы ЭВМ.

Структура и объем работы

Диссертационная работа изложена на 205 страницах машинописного текста и состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 145 наименований, 6 приложений и включает 66 таблиц, 54 формулы, 20 рисунков.

Автор выражает признательность и благодарность научному руководителю д.х.н., профессору Доломатову Михаилу Юрьевичу за содействие, и помощь в работе, к.х.н., доценту кафедры «Автоматизация, телекоммуникация и метрология» Ковалевой Элле Александровне и сотрудникам кафедры «Технология нефти и газа» за участие в обсуждении полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы основные цели и задачи диссертационного исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена обзору российских и зарубежных литературных источников по теме диссертации, а также в области каталитической технологии моторных топлив. Приведен краткий литературный обзор, в котором рассмотрены современные требования к качеству моторных топлив, дан анализ современного состояния прогнозирования ФХС и характеристик воспламеняемости и детонации углеводородов по моделям «структура-свойство» (QSPR), рассмотрены современные топологические и физико-химические дескрипторы, базы данных ФХС.

Во второй главе обоснован выбор объектов исследования, описаны методы и методики исследования.

Объекты исследования

Исследованы углеводородные системы, входящие в состав моторных топлив, представленные гомологическими рядами углеводородов: алканов (нормальные и их изомеры), замещенных аренов, циклоалканов и их алкилпроизводных, алкенов, а также их смеси – бензины процессов каталитического крекинга, риформинга, изомеризации, прямогонный бензин.

Количество соединений для построения моделей «структура-свойство» ОЧИ приведены в Таблице 1. Объемы выборок обусловлены надежностью информации в приведенных базах данных.

Таблица 1 – Количество соединений для прогноза ОЧИ

Углеводород	Количество соединений
Алканы	55
Циклоалканы	32
Алкены	62
Арены	39

Групповой компонентный состав, начало и конец кипения бензинов, использованных в исследовании, представлены в Таблице 2. Выбор ФХС проведен

по базам данных: ИВТАНТЕРМО, GESTIS Database, TRC, PubChem, ChemSpider, eMolecules, NIST Chemistry WebBook и базе данных, разработанной в УГНТУ.

Таблица 2 – Характеристики исследуемых бензиновых фракций

Компоненты	Бензин риформинга	Бензин изомеризации	Прямогонный бензин	Бензин каталитического крекинга
Алканы, %	35	95	98	57
Алкены, %	0	0	0	41
Циклоалканы, %	1	5	1	1
Арены, %	64	0	1	1
Начало кипения, °С	66	37	44	31
Конец кипения, °С	187	70	143	133

Экспериментальные методы

Анализ состава индивидуальных углеводородов бензинов каталитического крекинга, риформинга, изомеризации, а также прямогонного бензина проведен на газовом хроматографе Shimadzu GC-2014 и хромато-масс-спектрометре Shimadzu GCMS-QP2010 ULTRA.

Состав рассчитывали с использованием базы данных электронной библиотеки хроматографа. По каждому образцу проводилось три параллельных измерения. Погрешность анализа не превышала 10%. Разделение компонентов осуществлялось на капиллярной колонке Rtx-5MS 60 м x 0,25 мм x 1,0 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Скорость потока 1,3 мл/мин. Параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200 °С, напряжение детектора 0,88 kV, максимальная температура интерфейса 200 °С.

Октановые числа бензиновых фракций определяли по исследовательскому методу ГОСТ 8226— 2015. на лабораторной установке УИТ-85.

Расчетные методы

Использованы следующие топологические дескрипторы, характеризующие молекулярные графы:

Индекс Винера (характеристика протяженности углеродной цепи):

$$W = 0.5 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d_{ij} \quad , \quad (1)$$

где W – индекс Винера; n – число вершин в соответствующем молекуле графе;
 d_{ij} – кратчайшее расстояние между вершинами i и j .

Индекс Рандича (характеристики разветвленности углеродной цепи):

$$R = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{ребрам}}} \frac{1}{\sqrt{v_i \cdot v_j}}, \quad (2)$$

где v_i – число ребер графа отходящих от i -ой вершины;

v_j – число ребер графа отходящих от j -ой вершины.

Индекс Цветковича (косвенно отражает энергетический спектр хюккелевских электронных состояний молекул):

$$L = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2, \quad (3)$$

где λ_i – собственные значения молекулярного графа (МГ).

В модели учитываются все атомы через суммарный вес графа через полное число электронов в молекуле.

$$N = 6x + 7y + 8z + n + 16q, \quad (4)$$

где x – число атомов углерода, y – число атомов азота, z – число атомов кислорода, n – число атомов водорода, q – число атомов серы, N – полное число электронов, равное числу протонов в молекуле.

Для построения моделей в методе QSPR используется множественный регрессионный анализ. Предложен подход, в котором дескрипторы разделяются на три группы: топологические структурные индексы, энергетические структурные индексы, индексы числа электронов, учитывающие все атомы в молекуле.

Модели «структура-свойство» (QSPR) задавались многофакторными уравнениями регрессии:

$$y_i = a_0 + a_1 x_{i1}^{z_1} + a_2 x_{i2}^{z_2} + \dots + a_n x_{in}^{z_n}, \quad (5)$$

где y_i – прогнозируемое ФХС углеводородов; x_{11} - x_{in} – топологические дескрипторы; a_0 - a_n – коэффициенты уравнения регрессии, полученные методом наименьших квадратов; z_1 - z_n – степень топологического дескриптора в нелинейной модели.

Для проверки адекватности модели использованы статистические критерии: коэффициент корреляции, коэффициент детерминации. Корреляционную поправку учитывали по формуле:

$$S_r = \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}}, \quad (6)$$

где S_r – корреляционная поправка; r – коэффициент множественной корреляции; n – число исследуемых соединений.

Расчет дипольных моментов углеводородов бензиновых фракций проводился неэмперическим методом самосогласованного поля Хартри-Фока 6-31G** с полной оптимизацией геометрии.

В третьей главе изложены результаты прогноза ОЧИ в гомологических рядах алканов, алкенов, аренов, циклоалканов.

В ходе исследований получены следующие модели «структура-свойство» для ОЧИ углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов, представленные в Таблице 3.

Таблица 3 – Модели «структура-свойство» для прогноза ОЧИ углеводородных систем

Свойство	Модель «структура-свойство»
ОЧИ алканов	$q = a_0 + a_1 \frac{1}{L} + a_2 W + a_3 R + a_4 L + a_5 \frac{W}{R} + a_6 L^2 + a_7 L \cdot \frac{W}{R} + a_8 \left(\frac{W}{R}\right)^2$ (7)
ОЧИ алканов с применением индекса числа электронов	$q = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 N + a_3 W^2 + a_4 N^2 + a_5 NW$ (8)
ОЧИ алкенов, циклоалканов, аренов	$q = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 L + a_3 R + a_4 WL + a_5 LR + a_6 WR$ (9)

где q – ОЧИ; W – индекс Винера (1); R – индекс Рандича (2); L – индекс Цветковича (3); N – число электронов (4); $a_0 \dots a_n$ – коэффициенты моделей (7-9), полученные методом наименьших квадратов.

Коэффициенты моделей (7-9) представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Коэффициенты моделей (7-9)

Углеводороды	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
Алканы (7), ед	-55,45	171,01	-7,43	-33,48	94,54	-57,89	-7,85	10,52	-2,02
Алканы (8), ед	131,03	-10,41	-3,71	0,013	0,154	0,038	-	-	-
Алкены (9), ед	108,42	-1,69	2,73	-18,99	0,07	2,91	-0,25	-	-
Арены (9), ед	60,69	1,86	14,12	74,03	0,26	0,72	0,83	-	-
Циклоалканы (9), ед	-741,79	-11,29	17,29	434,99	1,16	-14,58	-2,90	-	-

Основные результаты по проверке адекватности прогноза моделей «структура-свойство» (7-9) приведены в Таблице 5.

Таблица 5 – Проверка адекватности моделей «структура-свойство» (7-9)

ФХС	Коэффициент множественной корреляции (r)	Коэффициент детерминации (r^2)	Стандартное отклонение регрессии, ед	Среднее относительное отклонение, %	Корреляционная поправка
ОЧИ алканов	0,972	0,944	4,20	2,78	104,14
ОЧИ алканов с применением индекса число электронов	0,967	0,935	5,1	2,8	31,17
ОЧИ алкенов	0,925	0,856	6,5	1,9	11,93
ОЧИ циклоалканов	0,952	0,906	2,16	3,7	12,11
ОЧИ аренов	0,950	0,903	6,27	1,3	25,87

Таким образом, получены многофакторные модели QSPR для определения ОЧИ алканов, циклоалканов, алкенов, аренов. Адекватность моделей подтверждают высокие значения коэффициента корреляции $0.925 < r < 0.972$, коэффициента детерминации $0.856 < r^2 < 0.944$, незначительные абсолютная и относительная ошибки прогноза $0.1 < \Delta_{abc} < 4.8$, $0.1 < \varepsilon < 5.6$, соответственно. Стандартное отклонение регрессии находится в диапазоне $2.16 < S_{regression} < 6.5$ ед. Высокие значения коэффициентов корреляции и детерминации свидетельствуют о возможности использования разработанных моделей для прогноза ОЧИ в научных и инженерных расчетах.

В четвертой главе изложена разработанная нами методика прогнозирования и контроля ОЧИ бензиновых фракций на технологических установках НПЗ путем сочетания хроматографического эксперимента с моделями QSPR и расчетами неидеальных углеводородных смесей. Методика использует подход для прогнозирования ОЧИ бензиновых фракций с поправкой на неидеальность смесей.¹

Предлагаемый нами подход основан на сочетании изложенной выше методики с хроматографическим и хромато-масс-спектрометрическим анализом смеси и прогнозом ОЧИ по модели QSPR.

Алгоритм прогноза содержит следующие этапы:

1. Анализ химического компонентного состава бензиновой фракции методом хромато-масс-спектрометрии или хроматографии;
2. Расчет топологических дескрипторов (индекс Рандича, Винера и др.) и топологических энергетических характеристик (сумма квадратов собственных значений топологической матрицы) индивидуальных компонентов бензина;
3. Расчет ОЧИ компонентов углеводородной смеси по моделям QSPR;
4. Расчет дипольных моментов углеводородов методами квантовой химии;
5. Аддитивный расчет октанового числа бензиновой фракции;

$$OЧ_{\text{аддитивное}} = \sum_{i=1}^m (OЧ_i \cdot C_i) \quad (10)$$

где $OЧ_{\text{аддитивное}}$ – ОЧИ бензинов, рассчитанное по правилу аддитивности, ед.; $OЧ_i$ – ОЧИ компонентов углеводородной смеси бензинов, ед.; C_i – массовая доля i -го компонента; m – число компонентов.

6. Расчет поправки на неаддитивность октанового числа бензиновой фракции с учетом диполь-дипольного взаимодействия:

$$d = 100 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=2}^m B_i B_j C_i C_j, \quad (11)$$

¹ Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. и др. // *Известия Томского политехнического университета*. 2011. Т.318. №3. С. 75-80.

где d – суммарное отклонение ОЧИ от аддитивности, ед.; m – число компонентов; C_i, C_j – концентрация i -го (j -го) компонента; V_i, V_j – эмпирические величины, характеризующие потенциалы диполь-дипольных взаимодействий i -й (j -й) молекулы, (ед.)^{1/2}:

$$V_i = \alpha \cdot D_i^n, \quad (12)$$

где α и n – эмпирические коэффициенты, определяющие интенсивность межмолекулярных диполь-дипольных взаимодействий, численно равные $2,21 \frac{(\text{ед.})^{1/2}}{\text{Дебай}}$ и $1,09$, соответственно; D – дипольный момент, Дебай.

7. Расчет октанового числа бензиновой фракции с учетом неидеальности:

$$OCH_{\text{см}} = OCH_{\text{аддитивное}} + d, \quad (13)$$

где $OCH_{\text{см}}$ – ОЧИ смешения бензинов, ед.; d – суммарное отклонение ОЧИ от аддитивности, (ед.);

Прогнозирование ОЧИ углеводородных смесей бензинов

Данные по составу бензинов и дипольным моментам представлены в Таблице 6.

Таблица 6 – Отдельные результаты хроматографического анализа и расчетов дипольных моментов бензина изомеризации

Углеводородный состав бензина изомеризации по данным хроматографии	Концентрация, % масс.	Дипольный момент углеводорода по данным квантово-химических расчетов, Дебай	Температура кипения, К	Молекулярная масса, г/моль
изобутан	0,73	0,006000	261,43	58,12
н-Бутан	0,6	0,000010	272,65	58,12
изопентан	32,48	0,046740	300,99	72,15
н-Пентан	15,54	0,035300	309,22	72,15
2,2-Диметилбутан	36,32	0,029830	322,88	86,18
Циклопентан	2,35	0,028710	322,40	70,13
2,3-Диметилбутан	4,09	0,065540	331,13	86,18
2-Метилпентан	6,33	0,003296	333,41	86,18
3-Метилпентан	1,38	0,048550	336,42	86,18
н-Гексан	0,15	0,000010	341,88	86,18
Метилциклопентан	0,03	0,082860	344,96	84,16
Сумма	100	-	-	-
Взвешенное среднее значение		0,023673	322,73	81,06

Сравнение результатов определения ОЧИ экспериментальным и расчетным методами для исследуемых бензинов представлено в Таблице 7.

Таблица 7 – Расчетные и экспериментальные ОЧИ для углеводородных смесей бензинов

Состав бензина	Количество соединений	Поправочный коэффициент d (11), ед.	Аддитивное ОЧИ, ед.	Неаддитивное ОЧИ, ед.	Экспериментальное ОЧИ, ед.	$\Delta_{абс}$, ед.
Бензин изомеризации	11	0,13	87,91	88,04	88,50	0,46
Бензин риформинга	90	5,71	91,10	96,81	97,00	0,19
Прямогонный бензин	27	0,27	54,83	55,10	56,00	0,90
Бензин каталитического крекинга	63	0,86	88,04	88,90	89,00	0,10

Абсолютная погрешность прогнозирования ОЧИ находится в пределах $0.1 < \Delta_{абс} < 0.9$ ед., что не превышает погрешность определения ОЧИ в лаборатории.

Для прогноза ОЧИ на технологических потоках установок НПЗ предложена технологическая рекомендация, основанная на применении поточного хроматографа или сочетания хроматографа и масс-спектрометра, для периодического определения состава смеси в реальном времени с последующим определением ОЧИ по модели QSPR (Рисунки 1-3).

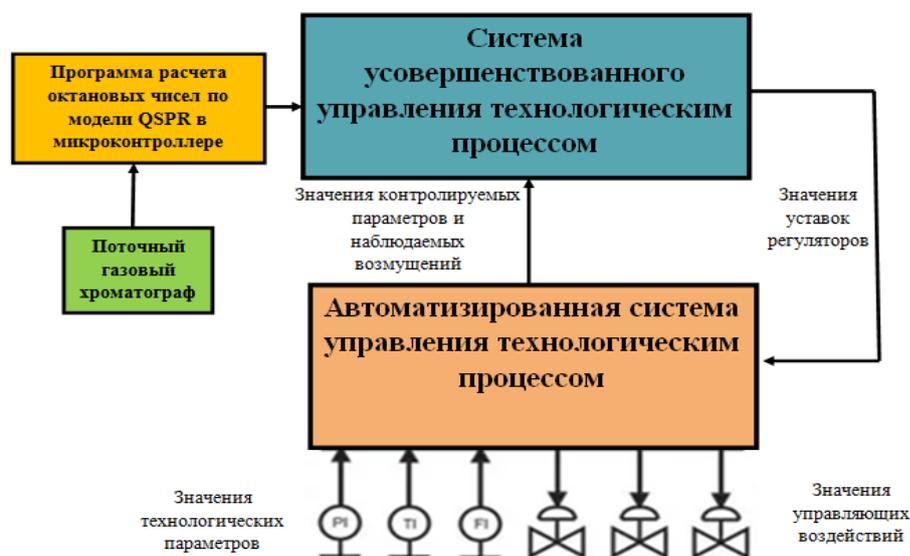


Рисунок 1 – Схема автоматизации установки с применением поточного анализа ОЧИ

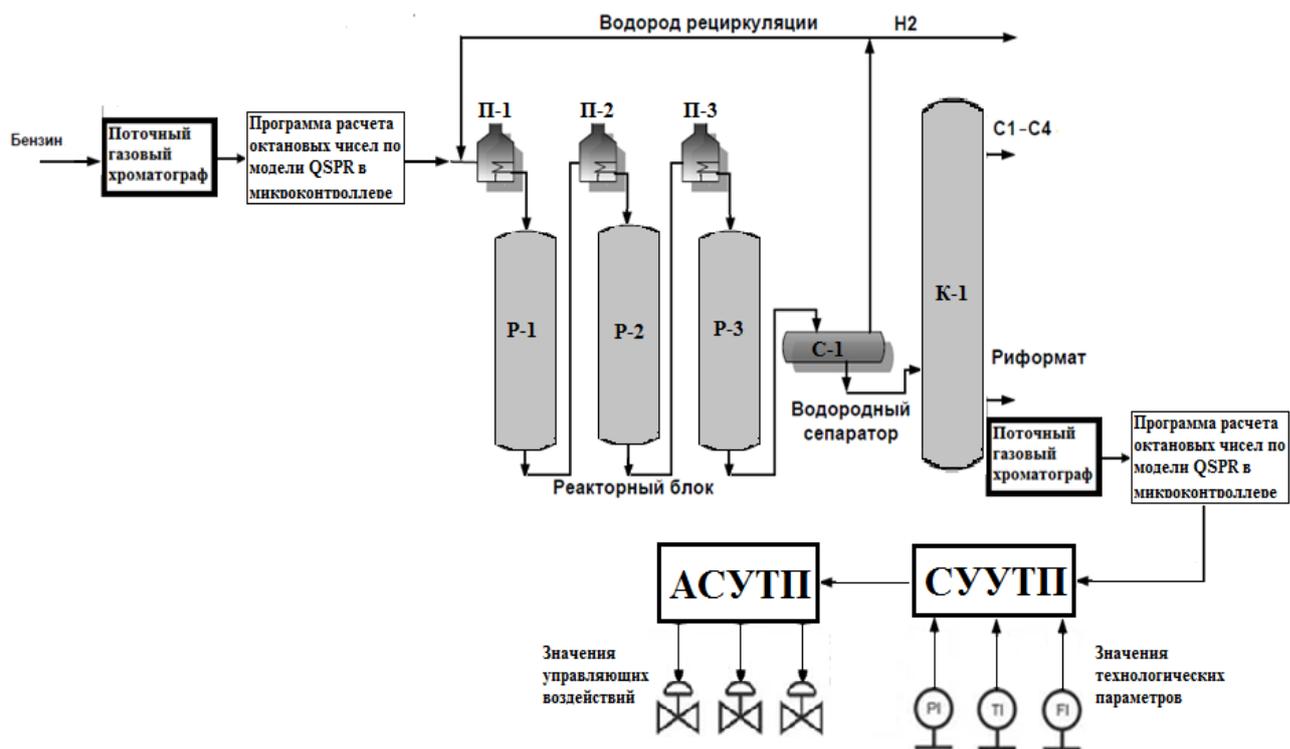


Рисунок 2 – Схема контроля ОЧИ на технологических потоках сырья и продуктов процесса каталитического риформинга

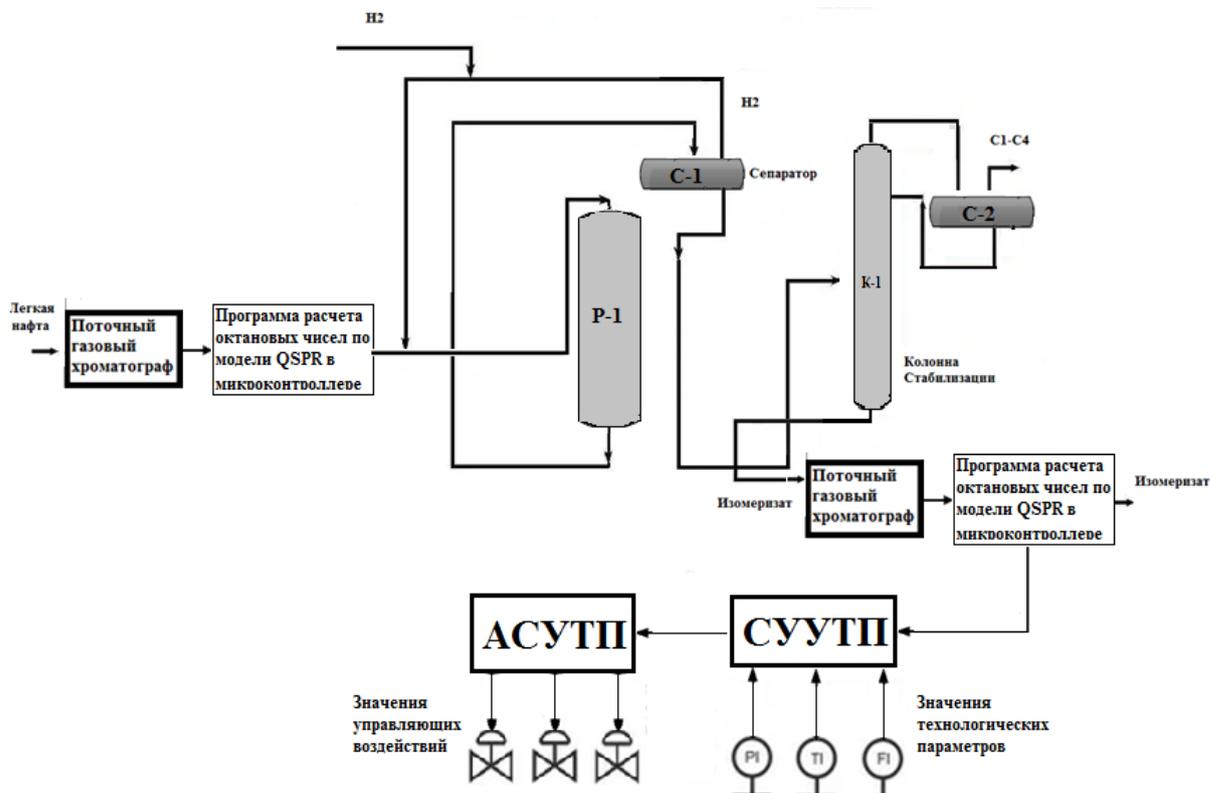


Рисунок 3 – Схема контроля ОЧИ на технологических потоках сырья и продуктов процесса изомеризации

СУУТП – система усовершенствованного управления технологическими процессами;
АСУТП – автоматизированная система управления технологическими процессами;
QSPR – модель «структура-свойство».

Для реализации поточной схемы контроля ОЧИ возможно использовать марки отечественной и известной на мировом рынке хроматографической техники, например, компании Hamilton Sundstrand Co. (США) модели FXi-2 серии 5, Applied Industrial Technologies (США) модели MGA iSCAN, Siemens (Германия) модели Maxum edition II, ABB (Швеция/Швейцария) моделей PGC2000, Modcon systems ltd (Израиль) модели 3000 и их китайские аналоги.

Таким образом, впервые для прогноза характеристик детонации моторных топлив предложено объединить аналитические методы определения компонентного состава с методом QSPR. Проведены расчеты ОЧИ для бензинов каталитического крекинга, риформинга, изомеризации, прямогонного бензина. Абсолютная ошибка находится в пределах $0.1 < \Delta_{\text{абс}} < 0.9$ ед., что позволяет применять методику для инженерных прогнозов.

Предложены технологические рекомендации по поточному автоматизированному контролю ОЧИ в потоках сырья и продуктов процессов каталитического крекинга, риформинга, изомеризации, приведены принципиальные схемы процессов.

В пятой главе предложена апробация моделей для цетановых чисел (ЦЧ), температур вспышек и других ФХС углеводородов.

В ходе исследований получены следующие модели «структура-свойство» для ЦЧ углеводородов ряда алканов, циклоалканов, аренов, температур вспышек углеводородов ряда алканов, одноатомных спиртов, теплопроводностей алканов, критических температур и давлений фазовых переходов жидкость-пар алкенов, динамической вязкости аренов, представленные в Таблице 8. Коэффициенты моделей представлены в Таблице 9.

Таблица 8 – Модели «структура-свойство» для прогноза ЦЧ, температур вспышек, теплопроводностей углеводородов

Свойство	Модель «структура-свойство»
ЦЧ алканов	$cet = a_0 + a_1 \frac{1}{L} + a_2 W + a_3 R + a_4 L + a_5 \frac{W}{R} + a_6 \frac{WL}{R} + a_7 \cdot \frac{W}{L} + a_8 R^2$ (14)
ЦЧ циклоалканов, аренов	$cet = a_0 + a_1 W + a_2 L + a_3 N + a_4 W^2 + a_5 L^2$ (15)
Температура вспышки алканов	$T_{всп} = a_0 + a_1 \cdot N + a_2 \cdot R + a_3 \cdot W + a_4 \cdot N^2 + a_5 R^2 + a_6 W^2 + a_7 NR + a_8 NW + a_9 RW$ (16)
Температура вспышки одноатомных спиртов	$T_{всп} = a_0 + a_1 N^2 + a_2 NL + a_3 L^2$ (17)
Теплопроводность	$\chi = a_0 + a_1 L + a_2 R + a_3 LR + a_4 L^2 + a_5 R^2$ (18)
Критическая температура алкенов	$T_{крит} = a_0 + a_1 L + a_2 \sqrt{I} + a_3 \frac{R}{I}$ (19)
Критическое давление алкенов	$P_{крит} = a_0 + a_1 \frac{LR}{W} + a_2 R + a_3 \left(\frac{1}{L}\right)^{1/3}$ (20)
Динамическая вязкость аренов	$\eta = (a_0 + a_1 L + a_2 \frac{W}{R} + a_3 W^{1/3} + a_4 \left(\frac{W}{R}\right)^2 + a_5 WR + a_6 R^{1/3}) \cdot \tau^{(a_7 + a_8 \tau)}$ (21)

где *сет* – цетановое число; $T_{всп}$ – температура вспышки; χ – теплопроводность; $T_{крит}$ – критическая температура; $P_{крит}$ – критическое давление; η – динамическая вязкость; W – индекс Винера (1); R – индекс Рандича (2); L – индекс Цветковича (3); N – число электронов (4); I – Индекс цис-, транс- изомерии; τ – приведенная температура; $a_0 \dots a_n$ – коэффициенты моделей (14-21), полученные методом наименьших квадратов.

Таблица 9 – Коэффициенты моделей (14-21)

	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
ЦЧ Алканы, ед	49,85	-1613,19	394,27	-44,83	-426,61	11,38	1672,71	1136,58	12,50	-
ЦЧ Циклоалканы, ед	-59,87	0,78	35,44	-5,70	-0,00029	-0,62	-	-	-	-
ЦЧ Арены, ед	-124,3	-0,26045	14,87	0,71	0,0031	-0,56	-	-	-	-
$T_{всп}$ Алканы, К	26,85	2,69	58,174	-0,611	0,057	25,126	-0,00026	-2,956	0,0183	-0,189
$T_{всп}$ Спирты, К	271,8652	-0,17002	-6,2947	10,87778	-	-	-	-	-	-
Теплопроводность, (Вт/(м·К))	0,0673	-0,0126	0,05776	-0,01037	0,00132	0,02025	-	-	-	-
$T_{крит}$ алкенов, К	-1,44102	2,669219	123,3845	418,6814	-	-	-	-	-	-
$P_{крит}$ алкенов, Па	15,9812	2,767696	-5,35357	34,28768	-	-	-	-	-	-
Динамическая вязкость аренов, сП	155,8	-0,262	-1,423	15,94	0,0063	0,00084	-84,85	1,035	-0,015	-

Основные результаты по проверке адекватности прогноза моделей «структура-свойство» (14-21) занесены в Таблицу 10.

Таблица 10 – Проверка адекватности моделей «структура-свойство» (14-21)

ФХС	Коэффициент множественной корреляции (r)	Коэффициент детерминации (r^2)	Стандартная ошибка регрессии, ед	Среднее относительное отклонение, %	Корреляционная поправка
ЦЧ алканов	0,983	0,966	3,64	2,5	148,94
ЦЧ циклоалканов	0,957	0,916	1,37	4,0	47,85
ЦЧ аренов	0,964	0,929	0,37	4,6	56,71
Температура вспышки алканов	0,999	0,998	3,9	0,15	138,5
Температура вспышки одноатомных спиртов	0,981	0,963	9,44	7,1	28,1
Теплопроводность	0,999	0,998	0,000135	0,069	0,0098
Критическая температура алкенов	0,994	0,987	5,84	0,939	586,7
Критическое давление алкенов	0,987	0,975	0,72	1,686	266,8
Динамическая вязкость аренов	0,993	0,986	0,67	1,83	219

Таким образом, апробация моделей для цетановых чисел, температур вспышек, теплопроводностей показывает возможность применения моделей QSPR для данных показателей качества. Адекватность моделей подтверждают высокие значения коэффициента корреляции $0.957 < r < 0.999$, коэффициента детерминации $0.916 < r^2 < 0.998$, незначительной абсолютной и относительной ошибкой прогноза $0.01 < \Delta_{\text{абс}} < 8.6$, $0.01 < \varepsilon < 6.5$, соответственно, стандартное отклонение регрессии находится в диапазоне $0.37 < S_{\text{regression}} < 9.44$ ед. Высокие значения коэффициентов корреляции и детерминации позволяют судить об адекватности моделей. Низкие значения стандартного и среднего относительного отклонений позволяют применять модели в инженерных расчетах.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработанные адекватные многофакторные регрессионные модели, связывающие октановые числа углеводородов автомобильных бензинов с их топологическими дескрипторами, позволяют прогнозировать октановые числа углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов, входящих в состав бензинов.

Адекватность моделей подтверждают высокие значения коэффициента корреляции $0.925 < r < 0.972$, коэффициента детерминации $0.856 < r^2 < 0.944$, незначительной абсолютной и относительной ошибкой прогноза $0.1 < \Delta_{\text{абс}} < 4.8$, $0.1 < \varepsilon < 5.6$, соответственно. Высокие значения коэффициентов корреляции и детерминации позволяют судить об адекватности, и применять модель для прогнозирования ОЧИ в инженерных расчетах.

2. Впервые предложенный способ контроля октановых чисел неидеальных смесей углеводородов, входящих в бензин, путем сочетания хроматографического анализа химического состава и расчетов с применением моделей QSPR и квантовой химии, может быть имплементирован в АСУТП предприятий нефтехимпереработки.

3. Предложенные технологические рекомендации по автоматизированному контролю октановых чисел в потоках сырья и продуктах процессов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга позволяют ускорить получение информации и повысить степень её достоверности.

4. Предложенная модель апробирована для расчета характеристик компонентов дизельных топлив: цетановых чисел, температур вспышки, критических параметров и коэффициентов теплопроводности. Адекватность моделей подтверждается для цетановых чисел высоким значением коэффициента детерминации $0.916 < r^2 < 0.966$ и малой относительной ошибкой прогноза $0.28 < \varepsilon < 6.5$ %, для температур вспышки высоким значением коэффициента детерминации $0.963 < r^2 < 0.998$ и малой относительной ошибкой прогноза $0.01 < \varepsilon < 3.1$ %, что позволяет её использовать в инженерных расчетах.

Основные работы, опубликованные по материалам диссертации:

монография:

1. Долломатов, М.Ю. Прогнозирование физико-химических свойств компонентов углеводородных систем с применением топологических дескрипторов. Монография. / М.Ю. Долломатов, **О.С. Коледин**, Э.А. Ковалева, Т.М. Аубекеров. – Казань: Издательство ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”. 2021. – 164 с.

статьи, индексируемые в Web of science и Scopus:

2. Коледин, О.С., Модель структура–свойство для прогноза октановых чисел циклоалканов по топологическим характеристикам молекул / **О.С. Коледин**, М.Ю. Долломатов, Р.Ш. Япаев, А.Т. Гильмутдинов, М.Ф. Мухарметов, Р.В. Гарипов, М.Р. Валеев // *Журнал прикладной химии*. – 2022. – Т. 95, -№5. – С.666-671
3. Долломатов, М.Ю. Модель QSPR для прогноза температур вспышки алканов по топологическим характеристикам молекул / М.Ю. Долломатов, **О.С. Коледин**, К.Р. Ахтямова // *Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология*. – 2021. – Т.64, – №7. – С.96-103.
4. Долломатов, М.Ю. Дескриптор модели структура-свойство для расчета критической температуры фазового перехода жидкость-пар с топологическими характеристиками молекул алкенов / М.Ю. Долломатов, Т.М. Аубекеров, **О.С. Коледин**, К.Р. Ахтямова, Э.В. Вагапова, Э.А. Ковалева // *Журнал физической химии*. – 2019. – Т.93, – №12. – С.1804-1809.
5. Долломатов, М.Ю. Корреляция структура-свойство для расчета критических давлений фазовых переходов жидкость-пар по топологическим характеристикам молекул алкенов / М.Ю. Долломатов, Т.М. Аубекеров, **О.С. Коледин**, К.Р. Ахтямова, Э.В. Вагапова, Э.А. Ковалева // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т.94, – №10. – С.1445-1449.

в журналах из перечня ВАК:

6. Коледин, О.С. Оценка октановых чисел бензиновых фракций с применением методов хромато-масс спектрометрии и “структура-свойство” / **О.С. Коледин**, М.Ю. Долломатов, Э.А. Ковалева, А.Д. Бадикова, Р.В. Гарипов // *Бутлеровские сообщения*. – 2022. – Т.72, – №12. – С.51-59.
7. Коледин, О.С. Прогноз цетановых чисел циклоалканов и аренов по топологическим характеристикам молекул / **О.С. Коледин**, М.Ю. Долломатов, Э.А. Ковалева, Р.А. Федина, С.А. Арсланбекова, Р.В. Гарипов, М.Р. Валеев // *Бутлеровские сообщения*. – 2022. – Т.69, – №2. – С.7-14.
8. Долломатов, М.Ю. Модель QSPR для прогноза динамической вязкости аренов по топологическим характеристикам молекул / М.Ю. Долломатов, Т.М. Аубекеров, **О.С. Коледин**, Э.А. Ковалева, К.Р. Ахтямова, Э.В. Вагапова // *Бутлеровские сообщения*. – 2020. – Т.62, – №6. – С.1-6.
9. Долломатов, М.Ю. Прогноз октановых чисел замещенных алканов по топологическим характеристикам молекул / М.Ю. Долломатов, Э.А. Ковалева, **О.С. Коледин**, С.А. Арсланбекова // *Бутлеровские сообщения*. – 2019. – Т.59, – №7. – С.69-75.
10. Долломатов, М.Ю. Модель QSPR для прогноза температур вспышки одноатомных насыщенных спиртов по топологическим характеристикам

молекул / М.Ю. Доломатов, **О.С. Коледин**, Э.А. Ковалева, Р.А. Федина, Р.В. Гарипов, М.Р. Валеев // *Башкирский химический журнал*. – 2022. – Т. 29, – №2. – С.65-70.

11. Доломатов, М.Ю. Двухфакторная модель QSPR для прогноза октановых чисел алканов по топологическим дескрипторам и числу электронов в молекуле / М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, **О.С. Коледин** // *Башкирский химический журнал*. – 2020. – Т.27, – №1. – С.56-60.
12. Доломатов, М.Ю. Молекулярный дескриптор для расчетов коэффициентов теплопроводности углеводородов / М.Ю. Доломатов, Н.А. Шамова, Е.Ф. Трапезникова, Т.М. Аубекеров, Д.Ф. Гилемьянова, **О.С. Коледин** // *Башкирский химический журнал*. – 2017. – Т.24, – №2. – С.62-65

в других журналах:

13. Коледин, О.С. Модель QSPR для прогноза октановых чисел углеводородов ряда алкенов по топологическим характеристикам молекул / **О.С. Коледин**, М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, Р.В. Гарипов, М.Р. Валеев // *Электротехнические и информационные комплексы и системы* – 2021. – Т.17, – №3-4. – С.92-102.
14. Доломатов, М.Ю. Прогноз цетановых чисел алканов по топологическим характеристикам молекул / М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, **О.С. Коледин**, С.А. Арсланбекова // *Электротехнические и информационные комплексы и системы* – 2020. – Т.16, – №2. – С.127-133.

патенты РФ:

15. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019666827 Российская Федерация / Программа для расчета собственных значений и соответствующих дескрипторов молекулярных графов / **О.С. Коледин**, М.Ю. Доломатов. – № 2019665622; заявл. 02.12.2019; опубл. 16.12.2019. – Заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет.