

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

На правах рукописи



КОЛЕДИН ОЛЕГ СЕРГЕЕВИЧ

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ДЕТОНАЦИИ
УГЛЕВОДОРОДОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

2.6.12. – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Доломатов Михаил Юрьевич

Уфа – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	6
ВВЕДЕНИЕ	7
ГЛАВА 1 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ И МОТОРНЫХ ТОПЛИВ	14
1.1 Актуальность прогнозирования качества углеводородных компонентов моторных топлив	14
1.1.1 Классификация и состав моторных топлив	15
1.1.2 Основные показатели детонации и воспламенения моторных топлив.....	18
1.1.3 Современные тенденции процессов производства бензинов.....	25
1.2 Современное состояние теории и практики прогнозирования физико-химических свойств химических соединений и материалов.....	27
1.2.1 QSPR и QSAR модели	29
1.2.2 Теория строения органических соединений и химическая топология.....	31
1.2.3 Представление графов	32
1.2.4 Дескрипторы и их классификация	36
1.2.5 Современные базы данных для исследования физико-химических свойств углеводородных систем	41
1.3 Особенности межмолекулярных взаимодействий компонентов в сложных углеводородных системах	43
1.3.1 Методы прогнозирования неидеальных углеводородных систем с использованием представления о бинарном взаимодействии компонентов	45
1.3.2 Влияние структуры и состава компонентов на особенности межмолекулярного взаимодействия	46
1.3.3 Прогнозирование ФХС многокомпонентных углеводородных смесей	47
Выводы к главе 1.....	50
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	51
2.1 Объекты исследования.....	51

2.1.1 Индивидуальные углеводороды. Физико-химические свойства и характеристики воспламеняемости и детонации.....	51
2.1.2 Бензиновые фракции и их характеристики.....	51
2.2 Методы исследования.....	54
2.2.1 Экспериментальные методы.....	54
2.2.1.1 Методика определения октанового числа исследовательским методом.....	54
2.2.1.2 Метод хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией.....	55
2.2.2 Методы математического моделирования с применением дескрипторов.....	57
2.2.2.1 Топологические и физические дескрипторы.....	57
2.2.2.2 Метод расчета индексов, основанных на хюккелевских параметрах молекул.....	61
2.2.2.3 Метод многофакторного регрессионного анализа и его физико-химическая интерпретация.....	64
2.2.2.4 Использование методов статистики для проверки моделей QSPR на адекватность.....	65
2.2.3 Квантово-химические методы.....	66
Выводы к главе 2.....	67
ГЛАВА 3 ПРОГНОЗ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ УГЛЕВОДОРОДОВ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ МЕТОДОМ QSPR	68
3.1 Физико-химические основы моделей “структура-свойство” для прогнозирования характеристик компонентов моторных топлив.....	68
3.2 Прогнозирование октановых чисел углеводородов.....	69
3.2.1 Прогнозирование октановых чисел алканов.....	69
3.2.2 Прогнозирование октановых чисел алканов по топологическим дескрипторам и числу электронов в молекуле.....	76
3.2.3 Прогнозирование октановых чисел алкенов.....	80
3.2.4 Прогнозирование октановых чисел аренов.....	87
3.2.5 Прогнозирование октановых чисел циклоалканов.....	92

Выводы к главе 3.....	97
ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКОВ УСТАНОВОК НПЗ	99
4.1.1 Анализ состава бензиновых фракций методом хроматографии и хромато-масс-спектрометрии и определение дипольных моментов компонентов бензиновых фракций.....	99
4.1.2 Взаимосвязь дипольного момента с температурой кипения углеводородов бензиновых фракций.....	107
4.1.3 Разработка методики определения октановых чисел неидеальных углеводородных смесей с учетом неаддитивности.....	111
4.1.4 Прогнозирование октановых чисел бензина процесса изомеризации.....	113
4.1.5 Прогнозирование октановых чисел бензина процесса риформинга.....	114
4.1.6 Прогнозирование октановых чисел легкого прямогонного бензина.....	118
4.1.7 Прогнозирование октановых чисел бензина каталитического крекинга...	119
4.2 Место методик контроля на НПЗ топливного и нефтехимического профиля.....	122
4.2.1 Особенности контроля октановых чисел в технологических потоках установок каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга	123
4.2.2 Современные поточные анализаторы для контроля качества моторных топлив.....	126
4.2.3 Техничко-экономические преимущества использования методики поточного анализа октановых чисел.....	131
Выводы к главе 4.....	134
ГЛАВА 5 АПРОБАЦИЯ МОДЕЛИ ДЛЯ ЦЕТАНОВЫХ ЧИСЕЛ И РЯДА ФХС УГЛЕВОДОРОДОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ.....	135
5.1 Апробация моделей для цетановых чисел углеводородов.....	135

5.2 Апробация моделей для температур вспышки и других ФХС углеводородов.....	139
5.3 Апробация моделей для теплопроводности и критических свойств отдельных углеводородов.....	144
Выводы к главе 5.....	149
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	151
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	152
ПРИЛОЖЕНИЕ	168

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ФХС – физико-химическое свойство

МГ – молекулярный граф

QSPR – Quantative Structure-Property Relationship

QSAR – Quantative Structure-Activity Relationship

ОЧМ – октановое число моторным методом

ОЧИ – октановое число исследовательским методом

ОЧ – октановое число

ЦЧ – цетановое число

ММВ – межмолекулярное взаимодействие

ДТ – дизельное топливо

СУУТП – система усовершенствованного управления технологическими процессами

АСУТП – автоматизированная система управления

LIMS - *Laboratory Information Management System*, система управления лабораторной информацией

КК – каталитический крекинг

ВВЕДЕНИЕ

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. 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 Долوماتова 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.

Практическая значимость заключается в следующем:

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 150 наименований, 6 приложений и включает 66 таблиц, 54 формулы, 20 рисунков.

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

ГЛАВА 1 ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМ И МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

1.1. Актуальность прогнозирования качества углеводородных компонентов моторных топлив

С развитием автомобилестроения и совершенствованием технологий двигателей внутреннего сгорания, особое место в нефтепереработке стала занимать тема повышения качества моторных топлив. Основными регламентируемыми показателями воспламенения и детонации моторных топлив, являются октановые числа (ОЧ) для бензинов, цетановые числа (ЦЧ) для ДТ, а также такие свойства как температуры вспышки и коэффициенты теплопроводности [1].

Современные бензины, применяемые в двигателях внутреннего сгорания автомобилей, являются смесями бензинов различных технологических процессов. К таким процессам относятся каталитический риформинг, изомеризация, каталитический крекинг, гидрокрекинг и др. Эти процессы являются наиболее значимыми в нефтепереработке и нефтехимии. В бензинах разных процессов может содержаться 100-150 индивидуальных углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов, содержание которых и их взаимодействие влияет на свойства бензинов [2].

Согласно принятым определениям [3]: моторное топливо — топливо, которое используется для обеспечения питания двигателя в транспортных средствах. Наиболее известные виды топлива автомобильные бензины, ДТ, сжиженный углеводородный газ, сжиженный природный газ, реактивное топливо и альтернативное биотопливо.

Исследования теплофизических и химмотологических характеристик углеводородов имеют значение для совершенствования процессов производства моторных топлив, включая бензины, ДТ различного назначения. Такие

параметры, как ОЧ бензинов, а также ЦЧ, в настоящее время определяются в основном прямыми и косвенными экспериментальными методами. Определение этих характеристик данными методами занимает значительное количество времени в связи с подготовкой образца для анализов, что затрудняет контроль качества бензиновых фракций при изменении технологических режимов процессов риформинга, изомеризации и др. Поэтому совершенствование методов оценки параметров воспламеняемости и детонации с применением топологических дескрипторов актуально в лабораторных и производственных условиях [4].

1.1.1. Классификация и состав моторных топлив

Классификация моторного топлива проводится по ряду критериев, связанных с применением и способом получения топлив, качественными характеристиками.

По принципу действия двигателя выделяют следующие виды моторного топлива. Каждый вид топлива имеет свои показатели качества [5-10], которые регламентируются ГОСТ (Таблица 1.1):

Таблица 1.1 – Классификация автомобильных топлив по ГОСТ РФ

Название	Автобензины	Авиационные бензины	Дизельное топливо	Реактивное топливо	Био-топливо
ГОСТ	ГОСТ Р 51105-2020	ГОСТ 1012-2013	ГОСТ 305-2013	ГОСТ 10227-2013	ГОСТ Р 52808-2007, ГОСТ 33131-2014

Бензины – топлива, выкипающие в интервале температур 28–215 °С и предназначенные для применения в двигателях внутреннего сгорания с принудительным воспламенением. В зависимости от назначения бензины разделяют на автомобильные и авиационные.

Основными показателями бензина являются детонационная стойкость, давление насыщенных паров, фракционный состав, химическая стабильность и

др. Ужесточение в последние годы экологических требований к качеству нефтяных топлив, ограничило содержание в бензинах ароматических углеводородов и сернистых соединений (Таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Групповой компонентный состав товарных бензинов [5]

Компонент	Содержание, %
Алканы	25-61
Алкены	13-45
Нафтены	9-71
Ароматика	4-16

Состав товарных бензинов представлен в Таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Состав товарных бензинов

Компонент	АИ-80	А-92	АИ-95	АИ-100
Бензин каталитического риформинга мягкого режима, %	40-80	60-88	-	-
Бензин каталитического риформинга жесткого режима, %	-	40-100	5-90	25-88
Ксилольная фракция, %	-	10-30	20-40	20-40
Бензин каталитического крекинга, %	20-80	10-85	10-50	10-20
Бензин прямой перегонки, %	20-60	10-20	-	-
Алкилбензин, %	-	5-20	10-35	15-50
Бутаны+изопентан, %	1-7	1-10	1-10	1-10
Газовый бензин, %	5-10	5-10	-	-
Толуол, %	-	0-10	8-15	10-15
Бензин коксования, %	1-5	-	-	-
Гидростабилизированный бензин пиролиза, %	10-35	10-30	10-20	10-20
МТБЭ, %	<=8	5-12	10-15	10-15

Дизельное топливо используется в качестве источника энергии для дизельных двигателей. Плотность ДТ 0,80-0,89 г/см³. В двигателе ДТ при обычных условиях не зажигается принудительно, а самовоспламеняется под действием давления и

высокой температуры воздуха. Классификация ДТ рассмотрена в Таблице 1.4, компонентный состав в Таблице 1.5.

Таблица 1.4 – Классификация ДТ [7]

По области применения		
Судовое маловязкое топливо (СМТ)	ДТ для тяжелого наземного транспорта (тепловозы, строительная, военная и с/х техника)	ДТ для легковых автомобилей
По содержанию серы		
Топливо моторное малосернистое (марки ТММЛ)		Сернистое топливо

Таблица 1.5 – Компонентный состав ДТ [7]

Компонент	Содержание, %
Алканы	10-40
Нафтены	20-60
Ароматика (нафталины)	15-30

Реактивное топливо используется в двигателях реактивных самолетов и ракет. Его доля в количестве производимых нефтепродуктов примерно 5%. Требования к реактивному топливу продиктованы жесткими параметрами работы двигателя: в них не допускается содержание воды, сероводорода, кислот, щелочей и твердых частиц (Таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Компонентный состав реактивного топлива [8]

Компонент	Содержание, %
Алканы	55,2
Нафтены	40,9
Ароматика (нафталины)	3,9

Биотопливо топливо из растительного или животного сырья из продуктов жизнедеятельности организмов или органических промышленных отходов. Биотоплива можно разделить на биодизель, биобензин и биогаз (Таблица 1.7) [9]:

Таблица 1.7 – Классификация биотоплива [11]

Тип топлива	Биодизель	Биобензин	Биогаз
Разновидности	Сырьём могут быть <ul style="list-style-type: none"> • рапсовое, соевое, пальмовое, кокосовое масло, • масло-сырец, • водоросли. 	<ul style="list-style-type: none"> • биоэтанол, • биометанол, • биобутанол, • диметиловый эфир 	<ul style="list-style-type: none"> • синтез-газ, • биогаз, • водород

Важными показателями качества топлива являются характеристики воспламеняемости и детонации, которые следует рассмотреть более подробно.

1.1.2. Основные показатели детонации и воспламенения моторных топлив

Октановое число стандартная мера детонационной стойкости моторных топлив. Согласно общепринятым стандартам (ГОСТ 8226-2015), этот показатель численно равен содержанию изооктана в объемных процентах в эталонной смеси с *n*-гептаном, которая по детонационной стойкости эквивалентна испытуемому бензину. При этом предполагается, что процесс детонации протекает в рабочей камере стандартного одноцилиндрового двигателя.

Как следует из эксперимента и теоретического изучения явления горения топлива [12], при использовании моторного топлива с низким ОЧ возникает режим сгорания топливно-воздушной смеси, называемый детонацией. Детонацией является разновидность разветвленных цепных реакций окисления, сопровождающихся взрывом, при котором скорости распространения взрывной волны и горения максимальны. Таким образом, детонация в процессе горения топлив – это взрывной режим горения. При таком режиме часть смеси самовоспламеняется, в результате чего скорость распространения пламени возрастает до 1500-2500 м/с. При этом перепад давления создает ударную волну, которая распространяется со сверхзвуковой скоростью [13]. Поэтому при детонационном сгорании происходит перегрев и преждевременный износ двигателя внутреннего сгорания.

Наиболее точно описывает сущность детонационного сгорания перекисная теория, в основе которой лежат труды ученых А.Н. Баха, В.А. Михельсона, Д. Чепмена, Э. Жуге, а также радикально-цепная теория, разработанная Н.Н. Семеновым, Я.Б. Зельдовичем, Ю.Б. Харитоновым и др. Было установлено, что первичными продуктами окисления углеводородов являются перекисные соединения типа гидроперекисей, продукты термического разложения которых способствуют развитию разветвленных цепных реакций горения.

Для предотвращения детонации необходимо применять топливо с высокой химической стойкостью в условиях камеры сгорания, то есть обладающее необходимыми антидетонационными свойствами.

Для определения детонации используют все проявления детонационного сгорания, а именно увеличение скорости сгорания, увеличение давления, увеличение температуры газов и стенок двигателя, вибрации корпуса, уменьшение мощности, ухудшение состава выхлопных газов.

Существуют моторный и исследовательский методы определения ОЧ, которые различаются режимом проведения испытаний [14]. В отличие от исследовательского октанового числа (ОЧИ), моторное октановое число (ОЧМ) характеризует поведение моторного топлива при режимах больших нагрузок. Как правило, ОЧМ имеет более низкие значения, чем ОЧИ [15]. Для оценки детонационной стойкости смесей и индивидуальных углеводородов, используют установки с одноцилиндровыми двигателями.

Моторный и исследовательский методы определения ОЧ различаются режимом проведения испытаний. Исследовательское октановое число (ОЧИ) определяется на одноцилиндровой установке с переменной степенью сжатия при частоте вращения коленчатого вала 600 об/мин., температуре всасываемого воздуха 52 °С и угле опережения зажигания 13°. Оно показывает, как ведёт себя бензин в режимах малых и средних нагрузок. ОЧМ определяется также на одноцилиндровой установке при частоте вращения коленчатого вала 900 об/мин., температуре всасываемой смеси 149 °С и переменном угле опережения зажигания. ОЧМ имеет более низкие значения, чем ОЧИ. ОЧМ характеризует поведение бензина в

режимах больших нагрузок. Оказывает влияние на высокую скорость и детонацию при частичном дроссельном ускорении и работе двигателя под нагрузкой, движении в гору и т.д. [16].

Наряду с прямым определением существуют косвенные лабораторные способы оценки ОЧ смесей и индивидуальных углеводородов, например, специальная техника, использующая ИК спектроскопию, в частности анализатор ERASPEC [17]. Недостатком данного способа является невысокая точность по сравнению с традиционными методами анализа, точность метода зависит от проведения калибровки.

Перспективным направлением определения ОЧ компонентов топлив является моделирование методом QSPR.

На территории России показатели ОЧ бензина регламентируются ГОСТ 32513-2013 (ISO 20884-2012). В Таблице 1.8 приведена информация по требованиям ГОСТа (ISO).

Таблица 1.8 – Значения ОЧ для различных марок бензина [18,19]

Наименование показателя	Значение для марки				
	Нормаль-80 ОКП 02 5112 3701	Регуляр-91 ОКП 02 5112 3702	Регуляр-92 ОКП 02 5112 3705	Премиум-95 ОКП 02 5112 3703	Супер-98 ОКП 02 5112 3704
ОЧ, не менее:					
ОЧМ	76,0	82,5	83,0	85,0	88,0
ОЧИ	80,0	91,0	92,0	95,0	98,0

В США используется стандарт ASTM D4814 для бензинов. В России используется Европейский экологический стандарт для бензинов, представленный в Таблице 1.9.

Современные Европейские стандарты не предусматривают снижение ОЧ, поэтому актуальной задачей технологии топлив является одновременное получение бензинов с высоким ОЧ наряду с выполнением жестких стандартов качества.

Таблица 1.9 – Требования к товарным бензинам различных экологических стандартов [5]

Показатели	Евро-3	Евро-4	Евро-5	Евро-6
Содержание бензола, % масс., не более	1,0	1,0	1,0	0,8
Содержание серы, ppm, не более	150	30	10	10
Содержание ароматических углеводородов, % об., не более	42	35	35	24
Содержание олефиновых углеводородов, % об., не более	18	14	14	11
Содержание кислорода, % масс, не более	2,7	2,7	2,7	2,7
Наличие ПАВ	Обязательно	Обязательно	Обязательно	Обязательно
Выбросы NO _x , г/кВт·ч	5,0	3,5	2,0	0,46

Исходя из данных таблицы, можно сделать выводы об ужесточении требований, применяемых к бензинам, с переходом на более современные экологические стандарты Евро.

Таким образом, можно сделать выводы об актуальности прогнозирования ОЧ бензиновых фракций.

Цетановое число - показатель воспламеняемости ДТ (ГОСТ 32508-2013), численно равный процентному содержанию цетана (*n*-гексадекана) в смеси с α -метилнафталином. При этом ЦЧ соответствует 100 единицам для цетана, имеющего малый период задержки самовоспламенения, а α -метилнафталена, имеющего большой период – за 0. В США используется аналогичный стандарт ASTM D613 [7].

В настоящее время дизельные двигатели внутреннего сгорания с воспламенением горючей смеси от неизотермического сжатия воздуха получают широкое распространение. В соответствии с теорией горения, в результате неизотермического сжатия воздуха в двигателе до 50-85 атм., температура повышается до 500-800 °С [20]. В этих условиях топливо окисляется и

воспламеняется по закону цепных разветвленных реакций. Чем меньше время индукции процесса самовоспламенения топлива, тем выше КПД двигателя. Характер самовоспламенения топлив в дизельных двигателях выражается ЦЧ.

Оптимальную работу современных дизельных двигателей обеспечивают ДТ с ЦЧ от 45 до 55. При ЦЧ меньше 40 резко возрастает задержка горения (время между началом впрыскивания и воспламенением топлива) и скорость нарастания давления в камере сгорания, увеличивается износ двигателя. Стандартное топливо характеризуется ЦЧ 48-51, а топливо высшего качества (премиальное) имеет ЦЧ 51-55. Согласно российским стандартам, ЦЧ летнего и зимнего дизтоплива должно быть не менее 48 единиц. Кроме того, технические условия для зимних сортов с депрессорными присадками разрешают выпуск арктического топлива с ЦЧ не менее 40 [21].

При ЦЧ больше 60 снижается полнота сгорания топлива, возрастает дымность выхлопных газов, повышается расход топлива. При низком ЦЧ топлива возникает большая задержка воспламенения, к моменту воспламенения в цилиндр поступает почти вся доза топлива, и ТВС образуется почти по всему объему сжатого воздуха. Отчасти по этой причине при низком ЦЧ ухудшается запуск двигателя. В Таблице 1.10. представлены требования к ЦЧ по нормам Евро [22].

Таблица 1.10 – Значения показателя ЦЧ для различных марок ДТ

Требования к ДТ по EN 590				
Показатели	Евро-2	Евро-3	Евро-4	Евро-5
Массовая доля серы % (ppm), не более	0,300 (3000)	0,050 (500)	0,035 (350)	0,005 (50)
ЦЧ, не менее	45	49	51	51
Плотность при 15 °С, кг/м ³	820-860	820-860	820-845	820-845
Кинематическая вязкость при 40 °С, мм ² /с	2,0-4,5	2,0-4,5	2,0-4,0	2,0-4,0
Содержание полициклических ароматических углеводородов, %, не более	не норм.	не норм.	11	3

Таким образом, прогноз ЦЧ актуален в связи с ужесточением стандартов.

Известны основные способы определения ЦЧ в лабораторных условиях [23]: по критической степени сжатия, по периоду запаздывания воспламенения и по совпадению вспышек. Во всех случаях для исследований используются испытательные стенды.

Известно, что наибольшими ЦЧ обладают нормальные парафиновые углеводороды, затем следуют парафиновые углеводороды изостроения и циклоалканы. Самые низкие ЦЧ у ароматических углеводородов. Сложность классических методов оценки воспламеняемости ДТ привела к необходимости искать зависимость между ЦЧ и физико-химическими константами этих топлив. Поэтому, как показали исследования последних лет, для прогноза различных ЦЧ и ОЧ можно эффективно применять модели «структура – свойство». Например, известна группа таких моделей [24-26], использующая топологические дескрипторы и структурные параметры молекул для прогнозирования ЦЧ топлив.

Температура вспышки является важным показателем в химмотологии и характеризует способность вещества к воспламенению. Под температурой вспышки понимают наименьшую температуру летучего вещества, при которой его пары над поверхностью способны вспыхивать в воздухе под воздействием внешнего источника зажигания. Важно отметить, что при этой температуре не возникает устойчивое горение [16].

Температура вспышки измеряется в *открытом* и *закрытом* тигле, и для первого – это значение всегда выше на несколько градусов. Под температурой воспламенения понимают такую температуру, при которой пары над поверхностью вещества обуславливают стабильное и устойчивое горение.

Определение температуры вспышки важно для достоверной информации о свойствах нефтепродукта и оценки его качества. Также этот параметр используется для разделения производственных помещений и оборудования на классы пожароопасности.

ГОСТ предлагает 2 основных метода определения температуры вспышки:

- в закрытом тигле (ГОСТ 33192-2014),
- в открытом тигле (ГОСТ 4333-2014).

Исследование в открытом тигле менее точное, потому что пары образца свободно смешиваются с воздухом, и их необходимый объем набирается дольше. В *паспорте качества нефтепродукта* указывается температура вспышки в закрытом тигле (ТВЗ), как наиболее достоверная [27, 28]. Классификация жидкостей по температурам вспышки представлена в Таблице 1.11.

Таблица 1.11 - Классификация жидкостей по температуре вспышки [29]

Класс	<i>Легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ)</i>			<i>Горючие жидкости (ГЖ)</i>
	Особо опасные	Постоянно опасные	Опасные при повышении $T_{\text{воздуха}}$	
ТВЗ, °С	от -18 и ниже	от -18 до 23	от 23 до 61	выше 61

Применительно к нефтепродуктам температуры вспышки рассмотрены в Таблице 1.12.

Таблица 1.12 – Классификация жидких нефтепродуктов по температуре вспышки [29]

Вид топлива	ДТ Летнее	ДТ Зимнее /арктическое	Моторное масло	Керосин	Бензин	Нефть
ТВЗ, °С	55 и выше	40 и выше	130-325	28-60	до -40	от -35 до 0

Температура вспышки газов, как правило, не определяется. Вместо этого используют значения верхнего и нижнего пределов воспламеняемости, которые зависят от содержания паров газа в воздухе.

В настоящее время для определения температуры вспышки наиболее часто применяется лабораторный метод определения в открытом тигле, что является трудоемким процессом, на точность которого оказывают влияние множество факторов, такие как атмосферное давление и влажность воздуха, чистота образца и др.

Теплопроводность является важным показателем воспламеняемости топлив и необходима при расчетах топливной аппаратуры. Несмотря на большое количество экспериментальных и теоретических работ в области

тепломассообмена, достоверные методы расчета коэффициента теплопроводности углеводородов недостаточно развиты, а эксперименты по определению теплопроводности трудоемки и требуют специальной теплофизической аппаратуры. Коэффициенты теплопроводности имеют большое значение в теплофизических и инженерных расчетах, где, как правило, они определяются эмпирически [30]. Теплопроводность является важнейшей характеристикой способности тел к переносу тепловой энергии и описывается уравнением Фурье.

$$q = -\chi grad T \quad (1.1)$$

где q - плотность теплового потока Вт/м;

χ - коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К);

T – температура, К.

При постоянной температуре коэффициент теплопроводности зависит от геометрии молекул ее эффективного диаметра, числа степеней свободы и молярной массы. Геометрия молекул, в свою очередь, определяется структурой межатомных сил, а число степеней свободы и молярная масса взаимным расположением атомов, то есть топологией.

Таким образом, можно сделать выводы об актуальности прогнозирования теплопроводности для оценки воспламеняемости топлив.

1.1.3. Современные тенденции процессов производства бензинов

В связи с ужесточением требований к октановым числам бензинов, широкое распространение получили каталитические процессы переработки нефти. Наиболее известными каталитическими процессами, направленными на повышение ОЧ, являются процессы каталитического риформинга и изомеризации.

Научные основы процессов каталитического риформинга и изомеризации были разработаны Н.Д. Зелинским, Б.Л. Молдавским, В.Н. Ипатьевым, В. Хаенселом, К. Неницеску, А. Драганом и др. Техническое и аппаратурное

оформление процессов представлено рядом отечественных и зарубежных компаний, в частности Ленгипронефтехим, ВНИИНефтехим, UOP, Exxon, Chevron, Shell, IFP и др.

В настоящее время в РФ налажено производство современных катализаторов риформинга и изомеризации, представленных компаниями “Олкат”, “ВНИИНефтехим”, “Институт проблем переработки углеводородов СО РАН”, “НПП Нефтехим” [31, 32].

В области оптимизации процессов каталитического риформинга широко известны работы А.Ф. Ахметова и др., где рассмотрена возможность применения межступенчатого разделения риформата с последующим увеличением селективности, таким образом, достигается возможность снизить загрузку катализатора в реактор на 20-25% [33]. Предварительная ароматизация сырья риформинга на цеолитсодержащем катализаторе позволяет вовлечь линейные алканы в реакции дегидроциклизации на первоначальных этапах с целью снижения влияния реакций гидрокрекинга на последующих этапах [34].

Немаловажным этапом при изучении каталитических процессов является их моделирование. В этой области широко известны исследования С.Н. Овчарова, И.М. Колесникова [35].

В области экологической чистоты топлив представлены исследования Г.М. Сидорова и др. [36], проанализированы возможности снижения содержания ароматических соединений в автомобильных бензинах при помощи процессов предфракционирования, постфракционирования, использования специальных катализаторов.

Исследования процесса изомеризации проведены М.Н. Рахимовым и др. [37], изучена возможность применения суперкислотной ионной жидкости, которая положительно влияет на селективность получения изокомпонентов. Ионные жидкости объединяют положительные качества катализатора и растворителя, позволяют повысить выход целевых продуктов, снизить количество отходов и вредных выбросов за счет более полной регенерации и возврата их в технологический процесс.

Большое значение имеет изучение октановых чисел при смешении товарных бензинов. Такие исследования проводились А.Ф. Ахметовым, С.Н. Овчаровым и др. [38-40]. Было установлено, что октановые числа индивидуальных компонентов значительно отличаются от их вклада в многокомпонентные смеси бензинов.

Применение рассмотренных технологий позволяет улучшить показатели качества топлива, сделать его более экологичным, позволяет соответствовать мировым требованиям и стандартам. В представленных технологиях большую роль играет определение физико-химических свойств соединений, которые принимают участие в процессах, в частности показателей воспламеняемости и детонации.

1.2 Современное состояние теории и практики прогнозирования физико-химических свойств химических соединений и материалов

В настоящее время подбор синтезированных веществ с заданными свойствами требует значительных материальных и временных затрат, поэтому роль QSPR методов для прогнозирования ФХС только возрастает [41].

При исследовании ФХС углеводородов и органических соединений широко используются новые методы, основанные на применении теории искусственного интеллекта в QSAR и QSPR, метод нейросетей, генетические алгоритмы, модели на основе консенсуса, классификационные регрессионные модели и др.

Применяя метод искусственных нейронных сетей, в качестве многопараметрической нелинейной модели “структура-свойство”, исследователи получают возможность прогноза свойств сложных веществ без построения громоздких математических моделей. Детальное описание искусственных нейросетей, их классификация, обсуждение плюсов и минусов можно найти в работах [42].

Моделирование данным методом включает следующие этапы [42]:

1. Составление базы данных структуры и свойств соединений.
2. Расчет дескрипторов для обучающей выборки и контрольной выборки.
3. Формирование архитектуры нейросети.
4. Число нейронов выходного слоя принимается равным числу прогнозируемых свойств.
5. В процессе обучения исходная выборка многократно предъявляется нейросети. Сравнение полученных значений с экспериментальными позволяет корректировать веса связей для уменьшения значения ошибки. После чего можно использовать нейросеть для расчетов.

Недостатком нейросетей является трудности при проведении переобучения на новую выборку, сложности предсказания свойств еще не синтезированных соединений.

Одним из подходов, нашедших применение в методах “структура-свойство”, является метод Генетических алгоритмов. Генетический алгоритм, разработанный Холэндом, представляет собой вероятностную модель оптимизации различных процессов, которая аналогична явлениям естественного отбора в природе. Получение моделей при помощи Генетических алгоритмов включает в себя следующие этапы [42]:

1. Создание исходной популяции.
2. Операция скрещивания.
3. Операция мутации.
4. Операция сравнения.
5. Частичная повторная инициализация.

Генетические алгоритмы полезны при решении сложных неформализованных задач, позволяют преодолевать локальные минимумы. Недостатком является отсутствие гарантии лучшего решения задачи.

Последнее время в моделировании “структура-свойство” начали применять модели на основе консенсуса, где в качестве финального результата расчета ФХС берется среднее арифметическое, рассчитанное различными моделями. Плюсами данного метода является возможность скомпенсировать

ошибки, получаемые при расчетах различными моделями, однако существует вероятность аккумуляции ошибок разных моделей.

Одним из наиболее оптимальных методов для определения взаимосвязей «структура-свойство» является метод Quantitative Structure Property Relationship (Количественная взаимосвязь структура-свойство QSPR), в котором устранено большинство недостатков ранее перечисленных методов. Рассмотрим особенности QSPR моделей более подробно.

1.2.1. QSPR и QSAR модели

Идеи Д.И. Менделеева, А.М. Бутлерова и других основоположников современной химии нашли отражение в методе “структура-свойство”. В настоящее время для решения этой задачи применяют методы QSPR и QSAR [43, 44].

Использование этих методов построено на соответствии свойств так называемой обучающей выборки и тестовой выборки, которые строятся на основе различных дескрипторов. Эти методики дают ряд преимуществ, которые сводятся к сокращению времени синтеза органических соединений.

Прогнозирование свойств химических соединений с помощью топологических дескрипторов обладает рядом преимуществ: вычислительные модели экономически выгодны, так как исключают затраты на синтез соединений. Также с помощью математических моделей можно отбирать те химические вещества, которые требуют дальнейшего тестирования.

С точки зрения математики задача состоит в поиске численной зависимости между структурными характеристиками молекул химических соединений и их ФХС или биологической активностью [45-47]. На Рисунке 1.1 приведен алгоритм прогнозирования ФХС.

Задача QSPR включает в себя 3 основных этапа:

Для установления количественных соотношений между структурой и свойством соединений (QSPR – анализ) применяются, как правило, три подхода:

- 1) Статистический подход [48].

Для его реализации нужна «обучающая» выборка соединений с известными значениями изучаемых свойств.

2) Подход, основанный на концепции молекулярного подобия [49].

Позволяет описывать молекулярные структуры графами, при предположении, что «близкие» структуры имеют «близкие» свойства.

3) Подход, в котором рассматривается качественная информация о структурных химических характеристиках дескрипторов и активности соединений.

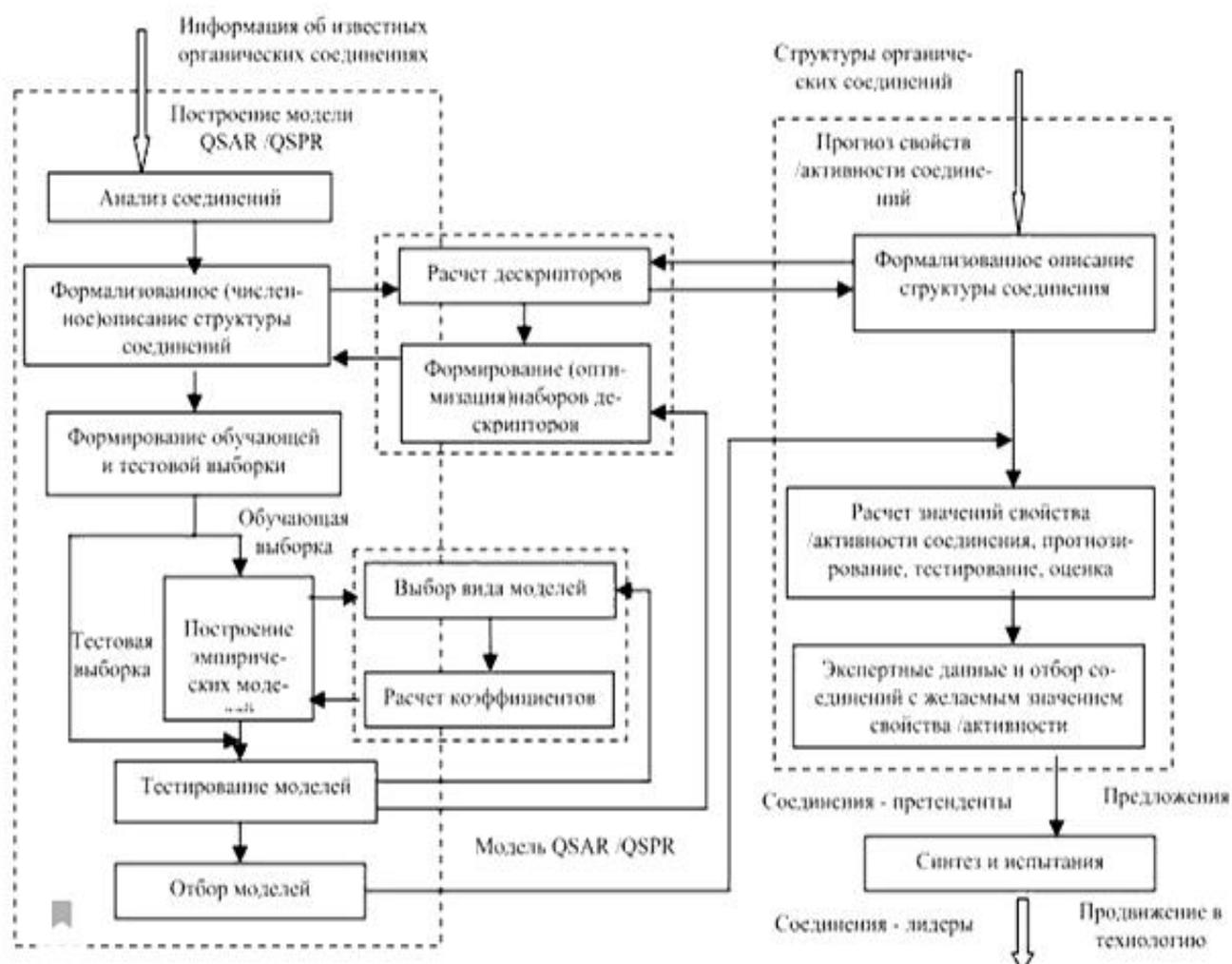


Рисунок 1.1 – Алгоритм прогнозирования ФХС [48]

Первые два подхода в основном отличаются друг от друга по следующим признакам [50]:

- 1) рассматриваемыми выборками соединений;
- 2) исследуемыми свойствами;

- 3) способами математического описания химических структур;
- 4) количественными мерами молекулярного подобия;
- 5) методами оценки свойств соединений на основе выбранной меры подобия.

Знание строения молекул необходимо для понимания их свойств, а также прогнозирования новых веществ с заранее заданными свойствами.

1.2.2 Теория строения органических соединений и химическая топология

Основополагающий вклад в решение задачи изучения связи свойств веществ с их строением внес автор структурной теории органических соединений великий русский химик Александр Михайлович Бутлеров (1828-1886). Теория Бутлерова впервые была изложена 19 сентября в 1861 году на 36-м съезде немецких натуралистов [51]. Бутлеров первым установил, что свойства вещества зависят не только от его состава (молекулярной формулы), но и от того, в каком порядке связаны между собой атомы в молекуле. Такой порядок именуется «химической структурой».

В 1874 г. Я. Вант-Гофф предложил теорию асимметрического углеродного атома, объясняющую оптическую активность органических соединений. По Вант-Гоффу, оптическая активность связана с асимметрической молекулярной структурой, причем атом углерода находится в центре тетраэдра, а в четырех его углах располагаются атомы или группы атомов, отличающиеся друг от друга.

В начале XX века с появлением квантовой механики в 1920-е годы теория строения органических соединений получила подтверждение в работах Г. Льюиса, Л. Полинга, Р. Малликена, Э. Хюккеля и других исследователей [52].

Таким образом, теория строения органических молекул позволяет связать ФХС молекул с их структурными характеристиками. Строение молекул может быть удобно изображено на языке теории графов.

Число химических соединений в органической химии бесконечно велико, это создает трудности в создании исчерпывающих баз данных. Это означает, что разработка топологических методов прогнозирования свойств органических

соединений будет оставаться актуальной даже с появлением квантовых суперкомпьютеров.

Первые исследования по применению топологических методов в химии были проведены в работах зарубежных и отечественных исследователей во второй половине XX века в работах Г. Винера, Д. Цветковича, Н.Тринайстича, М. Рандича, Н.С. Зефирова, Е.А. Смоленского, О.А. Раевского, Е.Н. Офицера, А.А. Варнека, И.И. Баскина и др. [53-65].

Химическая топология – раздел стереохимии, рассматривающий топологические свойства молекулярных моделей, т.е. геометрических объектов, отражающих моментальную или усредненную во времени структуру молекулы [66]. Под *топологией молекулы* понимают всю совокупность её неметрических свойств, то есть валентные углы и длины связей в топологических моделях не рассматриваются. Таким образом, структура химического соединения является топологической моделью, в которой атомы связаны между собой в соответствии с валентностью. В органической химии структура молекул передается множеством точек и линий, обозначающих атомные связи, то есть объектом, который именуется молекулярным графом. При топологическом описании структуры, прежде всего, фиксируется последовательность соединения атомов – структурная формула. Следствием структурной модели является хюккелевская топологическая модель электронной структуры, которая описывается теорией молекулярных орбиталей.

Таким образом, математические объекты – графы, отражают структуру химических соединений.

1.2.3 Представление графов

В современной теоретической химии широкое распространение получили принципы топологии и теории графов.

Они играют важную роль при поиске количественных соотношений “структура-свойство” QSPR (Quantity Structure – Property Relationship) и “структура-активность” QSAR (Quantity Structure Activity Relationship). Графы

также применяются при решении математических задач, возникающих в химической кинетике при выборе оптимальных маршрутов химических реакций [67] и вопросах химической информатики в ходе сбора, хранения и обработки информации, возникающей при работе с данными по структуре и свойствам веществ [68]. Химические графы позволяют прогнозировать химические превращения, описывать структуру, конфигурацию, квантовые взаимодействия, изомерию и др.

В комбинаторной математике граф – математический объект, состоящий из двух множеств [69]. Одно из них – конечное подмножество, его элементы называются *вершинами* графа. Другое подмножество состоит из пар вершин, эти пары называются *рёбрами* графа. Ребро – это отрезок, соединяющий две вершины и не имеющий направления, дуга – это отрезок, соединяющий две вершины и имеющий направление, цепь – последовательность рёбер. Если множество вершин графа обозначено буквой V , множество ребер – буквой E , а сам граф – буквой G , то пишут $G = (V, E)$. Вершины и рёбра графа называются также *элементами графа*, число вершин в графе – *порядком*, число рёбер – *размером графа*. На Рисунке 1.2 представлено графическое отображение элементов графа.

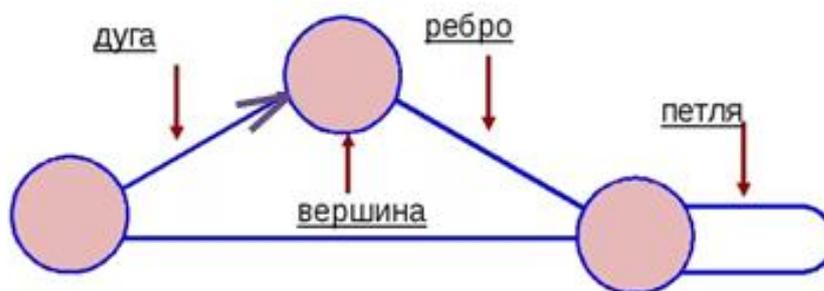


Рисунок 1.2 – Граф и его основные элементы

При изображении графа не имеет значения расположение вершин на плоскости, кривизна и длина ребер. Структуры химических соединений моделируются молекулярным графом, вершины которого соответствуют атомам, а ребра химическим связям на Рисунке 1.3.

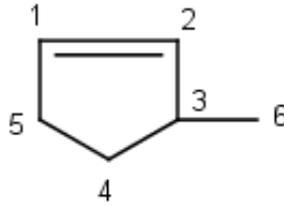
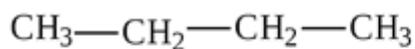


Рисунок 1.3 – Граф, отображающий молекулу 3-метилциклопентена-1

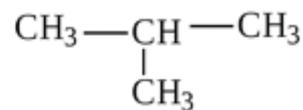
Если направление рёбер не указано, то граф называется *неориентированным (ненаправленным)*. Если направление рёбер указано, то граф называется *ориентированным (направленным)*. Если в графе имеются и рёбра, и дуги, то его называют *смешанным*. В дальнейшем мы будем рассматривать только неориентированные графы.

Граф $G = (V, E)$, который может быть изображен на плоскости или сфере без пересечений называется *планарным*. *Планарным графом* называется граф G , который можно нарисовать на плоскости так, чтобы изображающие его рёбра отрезки кривых пересекались лишь в точках, изображающих вершины графа G . Граф называется *плоским*, если его можно нарисовать на плоскости так, чтобы его ребра не пересекались. Такой способ изображения графа на плоскости называется *правильным вложением графа G в плоскость*, а само изображение *плоским графом G* . Количество рёбер в произвольном простом связном плоском графе G , построенном на $n \geq 3$ вершинах, не превосходит $3n - 6$ [70].

Структурная изомерия означает изоморфность графов (Рисунок 1.4).



n-бутан



изобутан

Рисунок 1.4 – Изомеры бутана, как изоморфные графы

В современной химии и технологии применяют также графы материальных потоков. При необходимости представления в форме графов теплового баланса

процессов и аппаратов, вершины соответствуют аппаратам источников тепла и систем охлаждения, дуги показывают физические тепловые потоки, а также связанные с химическими превращениями, веса дуг равны энтальпиям потоков. Такие графы используют для разработки программных комплексов, которые позволяют производить сложные расчеты материальных и тепловых балансов процессов и аппаратов в химической технологии.

Информационно-потокковые графы отображают системы уравнений в балансовых математических моделях взаимосвязанных химико-технологических процессов. Тёмкин М.И. одним из первых предложил применять информационные графы для поиска оптимальных алгоритмов расчета процессов химической технологии [71].

Информационный граф позволяет отобразить порядок решения уравнений закона действующих масс, вершина графа соответствует уравнениям, а ребра переменным. Сигнальные графы упрощают отображение линейных систем уравнений математических моделей технологических процессов и систем в химической технологии. Графы надежности применяют при расчете показателей надежности.

Одним из направлений применения графов является моделирование структуры молекул. При топологическом описании структуры молекулу изображают в виде молекулярного графа (МГ), где вершины соответствуют атомам, а ребра химическим связям, такую модель молекулы также называют теоретико-графовой. При таком представлении молекулу часто упрощают, представляя в виде МГ, например, углеродный скелет.

Графы можно представить в виде матриц, что упрощает работу с ними при использовании вычислительной техники.

Для выявления зависимости между строением молекул и ФХС соединений применяются топологические дескрипторы, которые определяются математическими преобразованиями матриц и числовыми характеристиками молекул. В настоящее время известно несколько десятков тысяч таких индексов (Г. Винера, А.Т. Балабана, М. Рандича, Дж. Р. Плата и др.).

1.2.4 Дескрипторы и их классификация

Молекулярный дескриптор – это числовое значение, которое выражает характеристики молекулы, основанные на ее химической структуре.

Согласно общепринятым представлениям, дескриптором являются численные характеристики, отражающие структурные особенности молекул. Под дескриптором понимается количественное свойство, численное значение которого может быть вычислено для произвольной молекулы M_i [68]. Для описания свойств молекул необходимо задать функцию f , аргументами которой являются дескрипторы. В настоящее время известно свыше семи тысяч дескрипторов. Существует ряд классификаций дескрипторов, одна из которых представлена в Приложении 1. Согласно таблице, дескрипторы классифицируются по следующим признакам:

1. По типу числового значения;
2. По размерности представления молекулы;
3. По методу вычисления.

Наиболее часто используются топологические дескрипторы. Топологические дескрипторы являются численными выражениями определенных топологических свойств молекулярной структуры [72]. Топологические дескрипторы вычисляются на основе данных МГ.

Топологические дескрипторы делятся на две категории: учитывающие и не учитывающие структурную и геометрическую изомерию [73-74].

Требования к атрибутам топологических дескрипторов сформулированы в [75]:

- 1) имеют структурную интерпретацию,
- 2) имеют хорошую корреляцию, по крайней мере с одним свойством,
- 3) различаются изомеры,
- 4) могут быть применены к структуре с неизвестным свойством,
- 5) желательно быть независимыми и простыми,
- 6) неоснованными на экспериментальных свойствах,

- 7) не иметь связей с другими дескрипторами,
- 8) могут иметь качественную природу,
- 9) используют общепринятые конструктивные решения,
- 10) имеют правильные геометрические и/или физические параметры,
- 11) обладают вариативностью при вариативности базовой структуры.

В Таблице 1.13 приведены некоторые топологические дескрипторы, которые широко применяются для расчета свойств органических молекул.

Индексы, основанные на спектрах молекулярных графов

Теория спектров МГ была детально разработана Загребской школой математической химии [91].

Известно, что матрица смежности (топологическая матрица) МГ несет информацию о хюккелевском спектре энергетических состояний молекулы, которые характеризуют собственные значения матрицы смежности A для МГ [91].

Таблица 1.13 – Некоторые топологические дескрипторы

Индекс	Расчетная формула	Обозначения и пояснения
1	2	3
Индекс Винера [76]	$W = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n d_{ij} + \sum_{i=1}^n d_{ii} \quad (1.2)$	$d_{ii} = 1 - \frac{6}{Z_i}$, $d_{ij} = \frac{1}{b} - \frac{36}{Z_i Z_j}$ Z_i и Z_j – заряды ядер (числа всех электронов) атомов i и j ; b – кратность связи между атомами; d_{ij} – элементы матрицы расстояний.
Индекс Рандича [77]	$R = \sum_{\substack{\text{по всем} \\ \text{ребрам}}} \frac{1}{\sqrt{v_i \cdot v_j}} \quad (1.3)$	v_i – число ребер графа, отходящих от i -ой вершины; v_j – число ребер графа, отходящих от j -ой вершины

1	2	3
Число полярности P предложено Винером [78]	$P = 0,5 \cdot \sum_{i=1}^N d(3, i) \quad (1.4)$	d_{3i} расстояние, равное 3 в матрице расстояний. Другими словами, P определяется, как число пар атомов в молекулярном графе, разделённых тремя С-С связями по кратчайшему пути
Топологический дескриптор суммы расстояний S (Индекс предложен Бончевым и Поланским) [79, 80]	$S_i = \sum_{j=1}^n d_{ij} \quad (1.5)$	d_{ij} – элемент i-ой строки матрицы $D(G)$, причем j принимает значения, соответствующее всем n вершинам графа G
Связность по сумме усредненных расстояний Балабана [81]	$J = \frac{m}{(\mu + 1)} \sum_{i,j} (v_i \cdot v_j)^{-1/2} \quad (1.6)$	v_i - сумма расстояний для i-той и j-той вершин, μ –цикломатическое число, что соответствует наименьшему количеству рёбер, удаление которых приводит к графу без циклов
Индекс среднеквадратичных расстояний D предложен Балабаном и Мотоком [81]	$D = \left(\frac{\sum g_i d_i^2}{\sum g_i} \right)^{1/k} \quad (1.7)$	d_i – расстояние между вершинами в молекулярном графе, g_i – число пар вершин, разделённых расстоянием d_i , $k = 2$
Топологический дескриптор Хосоя [82]	$Z = \sum_{k=0}^{m} p(G, k) \quad (1.8)$	$m = [n/2]$, т.е. наибольшее целое число, не превышающее действительного числа $n/2$, n – число вершин в молекулярном графе G
Топологический дескриптор Плата [83]	$F = \sum_{f=1}^n \text{deg } e_f \quad (1.9)$	$\text{deg } e_f$ – число рёбер, смежных с ребром f_i , n – общее число рёбер в МГ
Топологический дескриптор Наруми и Катаямы [84]	$P(G) = \prod_{k=1}^n d(G, k) \quad (1.10)$	n – число вершин МГ G, $d(G, k)$ – степень k-той вершины графа G
Индекс полной смежности A' был введён Бартоном [85]	$A' = 0,5 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n a_{ij} \quad (1.11)$	a_{ij} – элементы матрицы смежности порядка n

1	2	3
Индекс <i>цис- транс-</i> изомерии алканов, предложенный Вильмой, Хейнзенем и другими [86]	$I = \sum_t (C_i + \delta_i) \quad (1.12)$ $\delta_i = \sum_{j \sim i} \lg C_j \quad (1.13)$	где C_i – поправочное значение, присвоенное каждому атому углерода в молекуле алкена; δ_i – сумма логарифмов значения для каждого соседнего углерода алкена.
Индекс <i>цис- транс-</i> изомерии циклоалканов, предложенный Ченжонгом и Гоа [87]	$VDI = \left(\prod_{i=1}^N f_i \right)^{\frac{1}{N}} \quad (1.14)$	где VDI – индекс, учитывающий <i>цис-</i> и <i>транс-</i> изомерию циклоалканов; f_i – элемент вектора, полученный умножением матрицы степеней на матрицу расстояний.
Структурно-массовые топологические дескрипторы, предложенные Е.Н. Офицеровым и В.Г. Урядовым [88-90]	$J_W = M \times W^v \quad (1.15)$	где M – молярная масса, W – Топологический дескриптор Винера. v – показатель степени (может принимать значения 1/2, 2/3 и др.)

Характеристический полином матрицы смежности запишем в виде:

$$P(\lambda) = \lambda I - A \quad (1.16)$$

где I – единичная матрица, A – матрица смежности МГ.

$$P(\lambda) = (-1)^n \det(A - \lambda E) = \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + \dots + a_{n-1} \lambda + a_n \quad (1.17)$$

где E – единичная матрица;

$\lambda_i, a_i, i = \overline{1, n}$ – корни, коэффициенты полинома соответственно.

Корни характеристического полинома являются собственными значениями матрицы смежности, которые для π электронных систем интерпретируются как хюккелевские энергетические уровни электрона в молекуле.

Если МГ охватывает все атомы углерода, то очевидно, что спектр собственных значений не имеет такую четкую интерпретацию, как в π электронных молекулах и отражает взаимодействие только соседних атомов углерода.

Драгошом Цветковичем, Майклом Дубом и Хорстом Захсом предложен индекс L равный сумме квадратов собственных значений МГ [91].

$$L = \sum_{i=1}^n \lambda_i^2 \quad (1.18)$$

где λ_i – собственные значения МГ.

Выбор квадратов собственных значений МГ обусловлен следствием из теоремы Хорста Захса (Horst Sachs) [92], согласно которому сумма корней характеристического полинома (1.18), т.е. сумма собственных значений топологической матрицы молекулы, равна нулю. Как известно, совокупность собственных значений матрицы смежности представляют собой спектр МГ. С точки зрения квантовой теории, сумма квадратов собственных значений МГ отражает хюккелевский энергетический спектр электронных состояний молекул, которая является топологической внутренней энергией.

Ранее в работе [93] было показано, что индекс L в гомологическом ряду молекул описывает флуктуацию хюккелевской энергии электронных состояний от её среднего значения в этом ряду.

Кроме топологических дескрипторов, в современных методах QSPR и QSAR используются физические дескрипторы, построенные на экспериментальных данных. Как правило, большинство этих дескрипторов требуют детальной информации о структуре молекул, что не всегда возможно при изучении сложных молекулярных систем.

Существующая классификация не исчерпывает всё многообразие дескрипторов, например, в методе QSAR [59] известны дескрипторы, которые описывают водородные связи, ММВ и структуру клеточных рецепторов.

В работе [94] в качестве дескрипторов предложено использовать данные ЯМР-спектров, ИК-спектров. В работе [95] введены спектроскопические

дескрипторы (в УФ- и видимой области спектра) для прогнозирования свойств многокомпонентных веществ.

Под руководством М.Ю. Доломатова были проведены исследования, направленные на изучение спектроскопических дескрипторов. В частности были изучены возможности применения в качестве характеристик широкого сигнала спектров:

- Интегральных силы осцилляторов [96];
- Автокорреляционных интегральных параметры спектра [97];
- Интегральных цветовых характеристики [98].

Применение данных моделей позволяет по интегральным характеристикам видимых и УФ-спектров, а также колориметрических характеристик определять многие ФХС углеводородных систем.

Из квантовой механики известно, что оптические спектры связаны со средними ФХС. Отсюда следует, связь ФХС веществ с их спектроскопическими характеристиками. Эту закономерность можно использовать для разработки новых методов, позволяющих с минимальными затратами времени и высокой точностью определять комплекс ФХС различных классов многокомпонентных углеводородных систем [99]. Дальнейшее развитие метода спектроскопических дескрипторов позволяет разработать методы дистанционного контроля качества углеводородных фракций [100].

Следует отметить, что метод “структура-свойство” не применялся к исследованию многокомпонентных смесей, поэтому интерес представляют исследования такого рода.

1.2.5. Современные базы данных для исследования физико-химических свойств углеводородных систем

В последнее время существенную помощь в получении информации оказывают различные электронные базы данных, доступные через Internet, в частности. Кроме библиографических баз данных, имеются специализированные

электронные системы по свойствам веществ. Эти системы содержат информацию, полученную на основе обработки большого числа литературных источников. В Таблице 1.14 приведены некоторые мировые базы данных по свойствам органических соединений.

Таблица 1.14 – Электронные базы данных ФХС

База данных	Описание
1	2
ИВТАНТЕРМО	Разработана в Объединённом институте высоких температур РАН (ОИВТ РАН). Автоматизированная система содержит информацию о термодинамических свойствах индивидуальных веществ в широком интервале температур. Для всех веществ, содержащихся в базе, хранится следующая информация: химическая формула, название вещества, молекулярная масса, энтальпия образования при 298,15 К, теплоемкость (C_p) при 298,15 К, энтропия при 298,15 К, теплоемкость в широком температурном интервале (для газов) [101]. http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan
GESTIS Database	Разработчик Институт охраны труда и здоровья немецкого общества социального страхования от несчастных случаев (Германия). Является свободно доступной информационной системой по химическим соединениям [102]. https://gestis-database.dguv.de/
TRC	Разработана в Центре термодинамических исследований Техасского университета (с 1961 г.), входит в глобальную систему физико-химической информации Researcher. Включает теплофизические и термохимические характеристики веществ, смесей и химических реакций, необходимые для научных исследований и создания новых материалов, разработки химических процессов, энергетики, экологии и санитарии [103]. https://www.utexas.edu/
PubChem	Разработана Национальным центром биотехнологической информации США. Содержит информацию о свойствах 27 млн соединений. Базу постоянно пополняют более 80 организаций [104]. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/

1	2
ChemSpider	Разработано королевским химическим обществом Великобритании. Содержит данные о свойствах 25 миллионов соединений и имеет важное отличие от PubChem: пользователи могут добавлять соединения. Включает 300 источников информации. [105]. http://www.chemspider.com/
eMolecules	Разработан Клаусом Габернейтором и Крейгом Джеймсом (компания eMolecules США). Содержит данные по 7 миллионам соединений, собранным в 150 коммерческих каталогах. Недостатком является неполнота представленной информации о химических соединениях [106]. https://emolecule.lookchem.com/
NIST Chemistry WebBook : NIST Standard Reference Database	Разработан Национальным институтом стандартов и технологий (США). Представляет собой электронный справочник по термодинамическим и термодинамическим свойствам веществ и ионов. [107]. https://webbook.nist.gov/chemistry/
База данных ФХС	Разработана М.Ю. Долматовым, Т.М. Аубекеровым, Т.И. Павловым в УГНТУ. [108]

Таким образом, приведенные базы данных дают полноту информации о ФХС углеводородов, которые имеются в составе моторных топлив.

1.3 Особенности межмолекулярных взаимодействий компонентов в сложных углеводородных системах

Современные моторные топлива представляют собой неидеальные смеси углеводородов, в которых причиной отклонения от идеальности являются ММВ. В процессе формирования топливных смесей эти ММВ, по-видимому, играют роль на стадии инициирования процесса горения и воспламенения топливной смеси.

Известно [109], что взаимодействия молекул обусловлено силами притяжения и отталкивания.

Капланом И.Г. [110] предложена классификация сил в зависимости от расстояния взаимодействия (Таблица 1.15).

Взаимодействия на ближних расстояниях в молекуле также можно классифицировать по энергии и расстоянию между частицами, такая классификация представлена в Таблице 1.16.

Таблица 1.15 – Классификация типов взаимодействий

Ближние расстояния	Промежуточные расстояния	Далекие расстояния	Сверхдалекие расстояния
Взаимодействия в квазимолекуле: 1. Кулоновские 2. Обменные	1. Электростатические 2. Обменные 3. Обменно-поляризационные 4. Перенос заряда	1. Электростатические мультиполь-мультипольные 2. Поляризационные: а) индукционные б) дисперсионные 3. Резонансные 4. Релятивистские магнитные	1. Электромагнитные запаздывающие 2. Спиновые магнитные

В настоящее время точная оценка сил ММВ не представляется возможным, поэтому используются эмпирические потенциалы межчастичного взаимодействия типа потенциалов Леннарда-Джонса, Кихары, Морзе, Буккингема и др.

Таблица 1.16 – Классификация взаимодействий в молекуле

Силы	Энергия	Характер проявления
Ван-дер-Ваальсова сила	10-20 кДж/моль	Взаимодействие частиц на расстояниях превышающих длину химической связи 0,3-0,5 нм.
Дисперсионное взаимодействие	2,5-12 кДж/моль	0,3-0,5 нм
Диполь-дипольное (Ориентационное)	5-10 кДж/моль	Взаимодействие частиц на расстояниях соответствующих расстоянию между молекулами
Водородные связи	15-40 кДж/моль	0.1-0.2 нм

1.3.1 Методы прогнозирования неидеальных углеводородных систем с использованием представления о бинарном взаимодействии компонентов

ММВ обусловлены кулоновским взаимодействием электрических зарядов. Если считать заряды точечными, то очевидно, что потенциальная энергия системы зарядов является суммой парных взаимодействий [111]:

$$V = \sum_{i < j} \frac{e_i e_j}{r_{ij}} \quad (1.19)$$

где V – величина взаимодействия;

e_i, e_j – величина заряда частицы;

r_{ij} – радиус-вектор электрона в молекуле,

т.е. обладают свойством парной аддитивности. Реальные атомы и молекулы представляют совокупности пространственно-распределенных зарядов. Свойство аддитивности будет иметь место, если считать, что зарядовые плотности взаимодействующих пар не возмущаются наличием других частиц. Так, если рассматривать диполь-дипольные взаимодействия, для сохранения аддитивности надо предположить, что дипольные моменты окружающих молекул индуцируют дополнительные дипольные моменты у взаимодействующей пары молекул, а также не изменяют ориентации их дипольных моментов. Ясно, что в конденсированных средах эти условия не выполняются, и аддитивность не имеет места. Каждая молекула взаимодействует с ближайшим окружением, и на каждую взаимодействующую пару оказывают воздействие соседние молекулы. Если это взаимодействие представить аддитивным, в виде суммы эффективных парных потенциалов, то параметры в потенциалах должны зависеть от условий окружения.

Неидеальность углеводородных систем может быть представлена соответствующими поправками к уравнению состояния. В отличие от идеальных газов, состояние которых может быть задано уравнением типа Менделеева-Клапейрона, в жидкостях необходимо учитывать поправки на неидеальность,

через так называемые вириальные коэффициенты. В ультрадисперсных системах типа пар-жидкость, необходимо учитывать парный характер взаимодействия частиц.

Вириальные коэффициенты появляются в результате разложения уравнения неидеального газа по степеням [112]:

$$\frac{PV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (1.20)$$

где P – давление;

V – объем;

T – температура;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

B(T), C(T) – вириальные коэффициенты.

Величина второго вириального коэффициента зависит только от парных взаимодействий. Для центрального потенциала V(R) [112].

$$B(T) = 2\pi N_A \int_0^{\infty} \left(1 - \exp\left[-\frac{V(R)}{kT}\right]\right) R^2 dR \quad (1.21)$$

где B(T) – второй вириальный коэффициент;

N_A – постоянная Авогадро;

V(R) – центральный потенциал;

R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К);

T – температура

Согласно теории неидеальных жидкостей.

1.3.2 Влияние структуры и состава компонентов на особенности межмолекулярного взаимодействия

Известно, что силы ММВ у углеводородных жидкостей больше, чем у газов, структура углеводородных систем зависит от стерических факторов, полярности

молекул, ассоциации диполей в виде двумолекулярных ассоциатов или даже цепочек.

Углеводороды с малым дипольным моментом характеризуются тем, что притяжение между молекулами углеводородов происходит за счет дисперсионных сил. В отличие от углеводородов с высоким дипольным моментом, энергии их взаимодействия, в соответствии с данными Таблицы 1.16, наибольший вклад в ММВ вносят электростатические силы, которые для полярных молекул превышают силы дисперсионного взаимодействия.

Силы диполь-дипольного взаимодействия обуславливают ориентацию молекул в ассоциаты, которые влияют на характер окисления топлива. По-видимому, как следует из Таблицы 1.16, силы диполь-дипольного взаимодействия выше сил диполь-квадрольного, квадроль-квадрольного взаимодействия.

В углеводородных системах, несмотря на малые в целом дипольные моменты углеводородов, совокупный вклад диполь-дипольных взаимодействий за счет большого числа молекул, имеющих дипольный момент, становится существенным. Поэтому важной задачей является учет именно этих сил при прогнозе ФХС углеводородных систем [113].

Силы ММВ в многокомпонентных углеводородных системах определяются особенностями строения индивидуальных углеводородов. Поскольку дипольные моменты и электронные структуры углеводородов определяются химической структурой и топологией молекул, то следует ожидать возможность прогноза этих сил по топологическим дескрипторам.

1.3.3 Прогнозирование ФХС многокомпонентных углеводородных смесей

Одним из перспективных подходов к прогнозированию свойств углеводородных систем с учетом сил ММВ. Эти исследования носят эмпирический характер.

Так в исследованиях Ершова М.А. установлено, что высокие концентрации изоолефиновых углеводородов положительно синергетически влияют на изменение октанового числа в смеси, что вероятно вызвано более низкой скоростью образования первичных радикалов парафиновых углеводородов по сравнению с олефиновыми и одновременным действием эффекта улавливания свободных радикалов изоолефинов, препятствующих появлению быстро распадающихся пероксидных соединений – алкилгидропероксидов. Непредельные и ароматические углеводороды вступают в реакцию образования первичного радикала быстрее, чем алканы и циклоалканы, что должно приводить к уменьшению октанового числа, но высокая стабильность образовавшихся радикалов приводит к компенсации данного эффекта, октановые числа ароматики и олефинов находятся на высоком уровне [114].

Также Ершов М.А. установил связи между азеотропным явлением и характеристиками горения спирто-углеводородных смесей в условиях двигателя внутреннего сгорания. Молекулы спирта сильно структурированы в большие кластеры, а молекулы углеводородов изолированы друг от друга, в связи с чем выдвинута гипотеза о влиянии образования азеотропа этанола с низкооктановыми углеводородами на детонационную стойкость таких смесей в процессе их горения в ДВС [114]. Автором предложены зависимости для определения неаддитивности октановых чисел:

$$\Delta\text{ОЧ} = \text{ОЧ}_{\text{изм}} - \text{ОЧ}_{\text{рассч}} \quad (1.22)$$

$$\Delta\text{ОЧ}_{\text{рассч}} = W_{\text{Et}} \cdot \text{ОЧ}_{\text{Et}} - W_{\text{MT}} \cdot \text{ОЧ}_{\text{MT}} \quad (1.23)$$

где $\Delta\text{ОЧ}$ – относительный прирост октанового числа;

W_{Et} и W_{MT} – концентрации этанола и модельного топлива соответственно;

ОЧ_{MT} – октановое число модельного топлива;

ОЧ_{Et} – октановое число этанола, принятое равным 109 для ОЧИ.

В работах авторов Иванчиной Э.Д., Смышляевой Ю.А. и др. [115, 116] с целью прогнозирования свойств бензиновых фракций предложена методика исследования, которая базируется на косвенном учете сил ММВ дипольной

природы. Авторами отмечается, что детонационная стойкость является характеристикой, зависящей от структуры молекул, поэтому межмолекулярные силы будут влиять на отклонение ОЧ от аддитивности. Исходя из этого, ОЧ смешения можно представить в виде суммы двух составляющих: аддитивной и неаддитивной. Данная методика использует составы углеводородных смесей, полученные при помощи хроматографии или хромато-масс-спектрометрии. Преимуществом данной методики является оценка отклонения от аддитивности.

В работе [116] предполагается, что ОЧ углеводородных смесей неаддитивные и отклонения от аддитивности обусловлены ММВ, которое зависит от дипольного момента молекул. Поэтому предлагается эмпирическая зависимость, учитывающая ММВ.

Очевидно, что с ростом полярности молекул и увеличения их числа, отклонение от аддитивности ОЧ максимальное. Важно отметить, что чем больше симметричных молекул в смеси, тем более смесь приближается к идеальной, и ОЧ может быть рассчитано по принципу аддитивности. Это обусловлено тем, что дипольный момент симметричных молекул относительно оси симметрии равен нулю.

Расчет ОЧ проводится по следующим формулам:

$$ОЧ_{см} = \sum_{i=1}^m (ОЧ_i \cdot C_i) + d, \quad (1.24)$$

где $ОЧ_{см}$ – ОЧИ смешения бензинов, ед.;

$ОЧ_i$ – ОЧИ компонентов углеводородной смеси бензинов, ед.;

d – суммарное отклонение ОЧИ от аддитивности, ед.;

C_i – массовая доля i -го компонента;

m – число компонентов.

$$d = 100 \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=2}^m B_i B_j C_i C_j, \quad (1.25)$$

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 – величина, характеризующая склонность i -й (j -й) молекулы к ММВ, которую выражают через дипольный момент молекулы, согласно зависимости, (ед)^{1/2}:

$$V_i = \alpha \cdot D_i^n \quad , \quad (1.26)$$

где α и n – коэффициенты (кинетические параметры), определяющие зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от дипольного момента, численно равные $2,21 \frac{(\text{ед})^{1/2}}{\text{Дебай}}$ и $1,09$, соответственно;

D – дипольный момент, Дебай.

Таким образом, на ОЧ многокомпонентных смесей бензинов влияют не только ОЧ индивидуальных компонентов, но и ММВ.

Выводы к главе 1

Таким образом, анализ литературных источников свидетельствует об интенсивном развитии физико-химических методов исследования углеводородных систем, включая методов QSPR. Вместе с тем, метод QSPR практически не используется для исследования эксплуатационных характеристик многокомпонентных углеводородных смесей, в частности параметров воспламеняемости и детонации: ОЧ, ЦЧ и температур вспышек.

В связи с этим возникает необходимость в решении задачи объединения метода QSPR с экспериментальными методами хроматографического анализа и хромато-масс-спектрометрии. Это необходимо для разработки технологических рекомендаций по автоматизированному контролю качества бензиновых фракций процессов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга. Решение этой задачи требует также разработки адекватных многофакторных моделей, обладающих полнотой информации о структуре молекул.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследования являются алкилзамещенные и нормальные углеводороды ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов, входящие в состав компонентов моторных топлив и некоторые одноатомные спирты, исследование которых имеет значение в связи с проблемой получения биотоплив, а также фракции-компоненты товарных бензинов.

2.1.1 Индивидуальные углеводороды. Физико-химические свойства и характеристики воспламеняемости и детонации

Расчеты ФХС проведены в рядах углеводородов, которые являются основными для продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Представлены углеводороды ряда: алканов (нормальные и их изомеры), циклоалканов, а также алкенов, которые являются производными процессов каталитического крекинга и замедленного коксования, аренов, производных процессов риформинга [93]. Исходные данные были получены из отечественных и зарубежных баз данных, а также из лабораторных исследований. Структуры типичных классов углеводородов рассмотрены в Таблице 2.1.

2.1.2. Бензиновые фракции и их характеристики

Расчеты показателей детонации проведены для бензинов процессов каталитического крекинга, риформинга, изомеризации – компонентов товарных бензинов, а также для легкого прямогонного бензина. Групповой компонентный состав, начало и конец кипения представлен в Таблице 2.2 [117].

Таблица 2.1 – Краткое описание исследуемых углеводородов

Характеристика	Алканы	Алкены	Циклоалканы	Арены
1	2	3	6	7
Общая формула	C_nH_{2n+2}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n}	C_nH_{2n-6}
Строение	sp^3 -гибридизация — 4 электронных облака направлены в вершины тетраэдра под углами $109^\circ 28'$. Тип углеродной связи — σ -связи	sp^2 -гибридизация, валентный угол 120° . Тип углеродной связи — π -связи. l_{c-c} — 0,134 нм.	sp^3 -гибридизация, валентный угол около 100° l_{c-c} — 0,154 нм.	sp^2 -гибридизация, Строение молекулы бензола (6 р-электронов, $n = 1$), Валентный угол 120° l_{c-c} — 0,140 нм, молекула плоская (6 π σ)
Виды изомерии	Изомерия углеродного скелета, оптическая изомерия	Изомерия углеродного скелета, положения двойной связи, межклассовая и пространственная	Изомерия углеродного скелета, положения двойной связи, межклассовая и цис-транс-изомерия	Изомерия боковых цепей, а также их взаимного положения в бензольном ядре
Химические свойства	Реакции замещения (галогенирование, нитрирование), окисления, горения, дегидрирование	Реакции присоединения (гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация), горения	Для колец из 3-4 атомов углерода — раскрытие кольца, реакции замещения (галогенирование), горения, дегидрирования	Реакции электрофильного замещения, горения, присоединения (гидрирование, галогенирование)

Характеристика	Алканы	Алкены	Циклоалканы	Арены
1	2	3	6	7
Физические свойства	с C_1H_4 до C_4H_{10} — газы; с C_5H_{12} до $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ — жидкости; $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ и выше — твёрдые тела.	с C_2H_4 до C_4H_8 — газы; с C_5H_{10} до $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ — жидкости, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ и выше — твёрдые тела.	с C_3H_6 до C_4H_8 — газы; с C_5H_{10} до $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ — жидкости; $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ и выше — твёрдые тела.	Все арены — твёрдые или жидкие вещества. Отличаются от алифатических и алициклических аналогов высокими показателями преломления и поглощения в УФ- и видимой области спектра

Таблица 2.2 – 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

2.2 Методы исследования

2.2.1 Экспериментальные методы

2.2.1.1 Методика определения октанового числа исследовательским методом

Детонационную стойкость автомобильных бензинов определяют на одноцилиндровых установках УИТ-85 (УИТ-65) отечественного производства.

Разница между ОЧ по исследовательскому методу и моторному методу одного и того же бензина называется чувствительностью. Чем меньше чувствительность, тем лучше антидетонационные свойства бензина [18].

Современные исследования бензина проводятся на моторной установке испытаний топлива УИТ-85. Основные технические характеристики представлены в Приложении 2. УИТ-85 это одноцилиндровая четырёхтактная карбюраторная установка с изменяемой степенью сжатия, отношение $S/D = 1,35$ (Рисунок 2.1) [19]. Электромотор приводит во вращение коленчатый вал. Частота вращения коленчатого вала поддерживается постоянной на двух скоростных режимах: 600 и 900 min^{-1} . Топливовоздушная смесь (ТВС) приготавливается в одножиклёрном карбюраторе специального типа без дроссельной заслонки, гомогенность ТВС обеспечивается наличием подогреваемого впускного трубопровода. Влажность воздуха и температура заряда на впуске поддерживаются постоянными. Указанные особенности конструкции позволяют значительно снизить межцикловую нестабильность. Кроме того, в камере сгорания имеется штатное место для установки магнитострикционного датчика, предназначенного для измерения детонации. Конструкция УИТ-85 позволяет достаточно точно контролировать некоторые параметры работы установки (температура охлаждающей жидкости, степень сжатия, число оборотов,

состав топливно-воздушной смеси, угол опережения зажигания) и варьировать ими независимо друг от друга.



Рисунок 2.1 – Общий вид экспериментальной установки УИТ-85

Основные технические характеристики и схема установки УИТ-85 представлены в приложении 2.

2.2.1.2 Метод хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией

В работе использована газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрическим детектором [118].

В диссертационной работе применялись газовый хроматограф Shimadzu GC-2014 и газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010 ULTRA [119]. Работы по аналитическому определению состава

бензинов проводились на кафедре «Физическая и органическая химия» технологического факультета УГНТУ.

Состав рассчитывали с помощью базы данных электронной библиотеки газового хроматографа. Проводили три параллельных измерения. Погрешность анализа не превышала 10%.

Разделение компонентов осуществляли на капиллярной колонке Rtx-5MS 60 м x 0,25 мм x 1,0 мкм. В качестве газа-носителя использовали гелий. Скорость потока составляла 1,3 мл/мин. Параметры масс-спектрального детектора: температура источника ионов 200 °С, напряжение детектора 0,88 kV, максимальная температура интерфейса 200 °С.

Газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010 ULTRA (производства компании Shimadzu Corporation, Япония) оснащен оборудованием: термостат колонок, блок контроля скорости газа-носителя, масс-спектрометрический детектор, контроллер потока детекторных газов, дисплей, инжектор SSL, азот-фосфорный детектор FTD-20 plus, электрозахватный детектор ECD-2010 plus, комплект для деления потоков на два детектора AFT Splitter Package, парофазный автоинжектор Autosampler for GC Headspace, микрошприц на 10 мкл Hamilton.

Анализ углеводородного состава экспериментального образца проводился с применением термодесорбера Markes Unity2. Трубки десорбировались при температуре 180–200° в течение 10 мин со скоростью потока газа-носителя 50 мл/мин на охлаждаемую фокусирующую трубку. Затем с фокусирующей трубки при мгновенном нагреве до 180–200° проба десорбировалась на капиллярную колонку. Температура термостата колонки программировалась по следующей программе: 40 °С в течение 3 мин., затем подъем температуры со скоростью 8 °С/мин до 200 °С. Капиллярная колонка фирмы Supelco SPB-5 (60m x 0.25mm x 1.0mkm), газ-носитель – гелий. Скорость потока гелия через колонку 1.3 мл/мин. Параметры масс-спектрального детектора – стандартные [120].

2.2.2. Методы математического моделирования с применением дескрипторов

2.2.2.1. Топологические и физические дескрипторы

В соответствии с [93] мы предполагаем, что топологическая составляющая свободной энергии делится на две компоненты. Первая зависит от изменения условной «топологической внутренней энергии», а вторая – от изменения структурной (энтропийной) части свободой энергии («топологической энтропии») в процессе измерения свойств. В соответствии с этим, все физико-химические свойства предполагаются зависящими от этих двух топологических составляющих.

Топологическая свободная энергия, топологическая внутренняя энергия отличаются от обычной энергии инвариантностью по отношению к структуре молекулы и обладают свойствами топологических индексов.

Поэтому дескрипторы разделяются на три группы: топологические структурные индексы, энергетические структурные индексы, индексы числа электронов, учитывающие все атомы в молекуле (Рисунок 2.2).

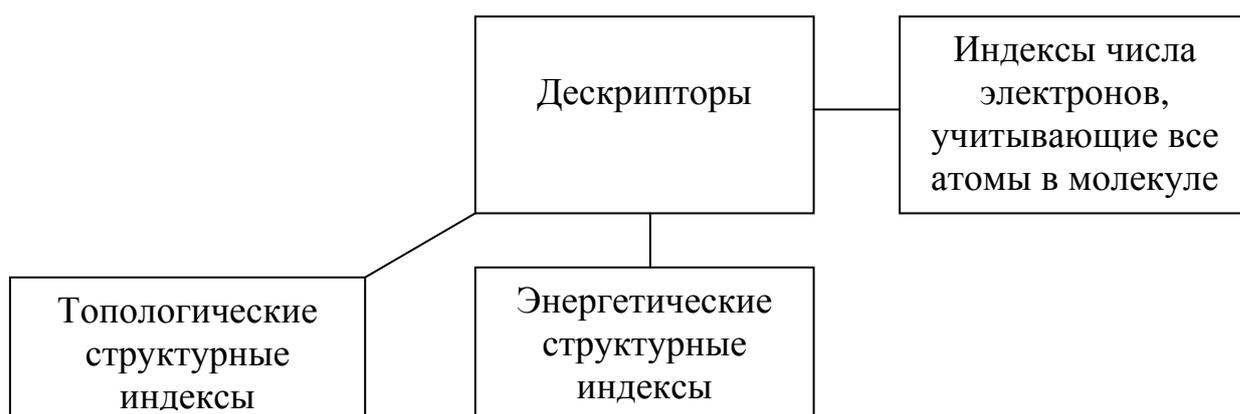


Рисунок 2.2 – Классификация дескрипторов

В качестве характеристики протяженности углеродного скелета молекулы, влияющей на ОЧ, используем индекс Винера формула (1.2).

Для характеристики разветвленности молекул используется индекс Рандича, который показывает разветвленность углеродного скелета и различается для изомеров углеводородов (индекс молекулярной связности), вычисляющийся по формуле (1.3).

В качестве параметра, косвенно характеризующего электронное строение молекул, собственные значения МГ, известные как индекс Д. Цветковича, который косвенно отражает энергетический спектр хюккелевских электронных состояний молекул, не учитывающих взаимное взаимодействие электронов.

Нами проведена интерпретация индекса, равного сумме собственных значений МГ, в соответствии со статистикой. Покажем связь индекса (1.18) с дисперсией спектра МГ. Известно, что дисперсия является мерой разброса значений случайной величины относительно её математического ожидания и вычисляется по формуле [93]

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\lambda_i - M(\lambda))^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\lambda_i^2 - 2\lambda_i M(\lambda) + (M(\lambda))^2), \quad (2.1)$$

где n – количество собственных значений, $M(\lambda)$ – математическое ожидание энергетического спектра МГ.

По теореме Захса $M(\lambda) = 0$, что означает

$$M(\lambda) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \lambda_i = 0 \quad (2.2)$$

Тогда $D = L/n$.

Таким образом, индекс Цветковича энергетического спектра МГ соответствует дисперсии, которая соответствует флуктуации Хюккелевской топологической энергии в пределах исследуемого ряда молекул.

Особенностью нашего подхода является использование суммы квадратов собственных значений матрицы смежности, которая отражает суммарную энергию хюккелевского спектра молекулы формула (1.18).

Кроме того, общим недостатком рассмотренных ранее моделей QSPR является учет только электронного углеродного скелета молекулярных

графов, но при этом не рассматриваются веса графов, которые можно учесть через полное число электронов в молекулах.

Нами предложено устранение недостатков топологических дескрипторов QSPR-моделей, связанных с тем, что не учитываются атомы водорода, а также веса МГ. С этой целью нами введен топологический дескриптор, который равен сумме числа электронов (протонов) от каждого атома в молекуле.

$$N = 6x + 7y + 8z + n + 16q \quad (2.3)$$

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.

Таким образом, полное число электронов (протонов) в молекулах является суммой весов вершин МГ. Учитывая эти параметры, мы характеризуем влияние не только атомов углерода, но и атомов водорода и иных неуглеродных атомов.

Для топологических расчетов топологических дескрипторов применяются два типа матриц – смежности и расстояний, приведем пример для различных классов углеводородов.

Матрица смежности (топологическая матрица) (Adjacency matrix)

Матрица смежности – это матрица смежных вершин [121].

Матрицей смежности неориентированного графа называется матрица $A(n \times n)$.

$$a_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{для соседних атомов} \\ 0, & \text{для остальных атомов} \end{cases}$$

Если в графе есть вершины, соединённые между собой несколькими рёбрами, то элемент матрицы смежности a_{ij} равен числу рёбер, соединяющих

вершины v_i и v_j . Из этого следует, что если вершины v_i и v_j не соединены рёбрами, то элемент матрицы смежности a_{ij} равен нулю.

Если граф неориентированный, то матрица смежности всегда симметрична относительно главной диагонали. Можно получить несколько вариантов матриц смежности одного и того же графа, меняя обозначения его вершин. Это приведет к изменению порядка строк и столбцов матрицы A .

В качестве примера приведем матрицу смежности молекулы 3-метилциклопентена-1 (Рисунок 2.3).

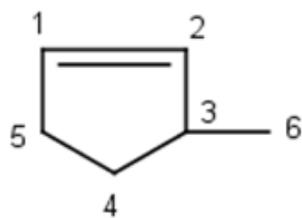
	$A(G) =$	<table style="border-collapse: collapse; margin: 0 auto;"> <thead> <tr> <th style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;"></th> <th style="padding: 5px;">a_1</th> <th style="padding: 5px;">a_2</th> <th style="padding: 5px;">a_3</th> <th style="padding: 5px;">a_4</th> <th style="padding: 5px;">a_5</th> <th style="padding: 5px;">a_6</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">a_1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">2</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">a_2</td> <td style="padding: 5px;">2</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">a_3</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">1</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">a_4</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">a_5</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 5px;">a_6</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">1</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> <td style="padding: 5px;">0</td> </tr> </tbody> </table>		a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_1	0	2	0	0	1	0	a_2	2	0	1	0	0	0	a_3	0	1	0	1	0	1	a_4	0	0	1	0	1	0	a_5	1	0	0	1	0	0	a_6	0	0	1	0	0	0
	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6																																													
a_1	0	2	0	0	1	0																																													
a_2	2	0	1	0	0	0																																													
a_3	0	1	0	1	0	1																																													
a_4	0	0	1	0	1	0																																													
a_5	1	0	0	1	0	0																																													
a_6	0	0	1	0	0	0																																													

Рисунок 2.3 – Граф и матрица смежности 3-метилциклопентена-1

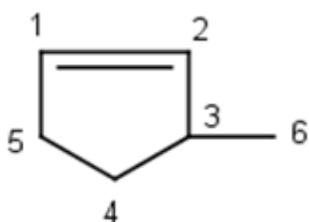
Матрица смежности не является инвариантом (зависит от нумерации вершин), но граф по ней восстанавливается однозначно с точностью до изоморфизма.

Матрица расстояний (Distance matrix)

Матрица расстояний – симметричная квадратная матрица, строки и столбцы которой соответствуют вершинам графа, а на пересечении строк и столбцов записано расстояние между вершинами. Вид матрицы расстояний в общем виде зависит от способа нумерации вершин МГ, однако сумма матричных элементов не зависит от нумерации вершин [122].

Матрица расстояний более информативна, чем матрица смежности.

В качестве примера построим матрицу расстояний для молекулы 3-метилциклопентена-1 а) без учета кратных связей; б) с учетом кратных связей (Рисунок 2.4).



	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	
a)	a_1	0	1	2	2	1	3
	a_2	1	0	1	2	2	2
D(G) =	a_3	2	1	0	1	2	1
	a_4	2	2	1	0	1	2
	a_5	1	2	2	1	0	3
	a_6	3	2	1	2	3	0
б)	a_1	0	0.5	1.5	2	1	2.5
	a_2	0.5	0	1	2	1.5	2
D(G) =	a_3	1.5	1	0	1	2	1
	a_4	2	2	1	0	1	2
	a_5	1	1.5	2	1	0	3
	a_6	2.5	2	1	2	3	0

Рисунок 2.4 – Матрица расстояний молекулы 3-метилциклопентена-1:

а) без учета кратных связей; б) с учетом кратных связей

Для проверки правильности составления матрицы расстояний необходимо проверить ее симметричность.

2.2.2.2. Метод расчета индексов, основанных на хюккелевских параметрах молекул

Расчет топологических дескрипторов, основанных на собственных значениях матрицы смежности, проводился по разработанной нами программе, которая основана на методе диагонализации матрицы Якоби [123]:

$$E = C^{-1}HC. \quad (2.4)$$

Рассмотрим диагонализацию матрицы по Якоби. Пусть H – квадратная симметрическая матрица с действительными коэффициентами. Матрица B , полученная в результате преобразования

$$B = C^{-1} H C, \quad (2.5)$$

является подобной матрице H и имеет те же собственные матрицы (включая их кратности), что и матрица H . Если полученная таким образом матрица B является диагональной, то ее диагональные элементы будут собственными значениями матрицы H . Очевидно, собственными векторами диагональной матрицы B будут единичные векторы $C^{-1} H C E_i = \lambda_i E_i$.

Отсюда следует, что $H C E_i = C E_i$, то есть собственные вектора матрицы A , являются столбцами матрицы C

$$x_i = C E_i. \quad (2.6)$$

В методе Якоби для проведения матрицы A к диагональному виду с помощью преобразования подобия (2.3) используется ортогональная матрица C , для которой имеет место равенство $C^T = C^{-1}$, где C^T – транспонированная матрица. Ортогональная матрица C в этом методе определяется, как предел последовательности элементарных преобразований, осуществляемых над элементами матрицы A с помощью ортогональных матриц, у которых все элементы главной диагонали, кроме элементов, расположенных в i и j строках, равны единице, диагональные элементы, расположенные в i и j строках, равны $\cos \varphi$, элементы, расположенные на пересечении i строки и j столбца, а также j строки и i , равны соответственно $-\sin \varphi$ и $\sin \varphi$. Применение одного такого преобразования к матрице A – равносильно повтору на угол φ . Результатом однократного применения преобразования с помощью матрицы C_0 будет матрица $H_1 = C_0^{-1} H C_0$, отличающаяся от матрицы H , лишь элементами, расположенными в строках и столбцах с номерами i и j , вычисляемых через элементы матрицы A по формулам:

$$\left. \begin{aligned}
 a_{ij} &= a_{ij} \cos \varphi + \sin \varphi, \\
 a_{ik} &= -a_{ij} \sin \varphi + \cos \varphi, \\
 a_{jk_1} &= (a_{kk} - a_{jj}) \sin 2\varphi + 2a_{jk} \cos 2\varphi, \\
 a_{jj_1} &= a_{jj} \cos 2\varphi + a_{jk} \sin 2\varphi + a_{jk} \sin 2\varphi, \\
 a_{kk_1} &= a_{kk} + a_{jj} - a_{jj_1}.
 \end{aligned} \right\} \quad i \neq j, \quad i \neq k, \quad (2.7)$$

Угол поворота φ выбирается таким образом, чтобы элемент a_{ij} обращался в нуль, а поскольку преобразуемая матрица симметрична, одновременно обращается в нуль и элемент a_{ji} . Таким образом,

$$\operatorname{tg} 2\varphi = 2a_{ij}/(a_{ii} - a_{jj}). \quad (2.8)$$

Применяя последовательно это преобразование к матрице H , в пределе можно получить диагональную матрицу, элементы которой есть собственные значения.

На каждом шаге вращения в качестве элемента a_{ij} выбирается наибольший элемент матрицы, не лежащий на главной диагонали. Поскольку процесс преобразования матрицы осуществляется итерационным способом, то при каждом вращении производится проверка на окончание. Для этого задается некоторая точность, с которой сравниваются по абсолютной величине все недиагональные элементы матрицы B .

Допустим, что заданная точность обеспечивается после выполнения n вращений. Тогда диагональная матрица B будет представляться, как

$$B = C_n^{-1} C_{n-1}^{-1} \dots C_0^{-1} H C_0 C_1 \dots C_n, \quad (2.9)$$

а матрица собственных векторов, как

$$C = C_0 C_1 \dots C_n. \quad (2.10)$$

2.2.2.3. Метод многофакторного регрессионного анализа и его физико-химическая интерпретация

Согласно общепризнанному алгоритму, для построения моделей множественной регрессии применимы следующие этапы [124]:

- отбор факторных признаков;
- выбор формы линейной или нелинейной связи (уравнения регрессии);
- обеспечение достаточного объема совокупности для получения несмещенных оценок для обучающей выборки;
- обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

В Таблице 2.3 представлено количество соединений для построения моделей “структура-свойство”.

Таблица 2.3 – Количество соединений для построения моделей “структура-свойство” по соответствующим ФХС

Углеводород	ФХС	Количество соединений
Алканы	ОЧИ	55
	ЦЧ	35
	Температура вспышки	62
	Теплопроводность	32
Циклоалканы	ОЧИ	32
	ЦЧ	26
Алкены	ОЧИ	62
Арены	ОЧИ	39
	ЦЧ	24
Одноатомные спирты	Температура вспышки	39

Сложность выбора типа уравнения обусловлена тем, что для любой зависимости существует целый ряд уравнений, которые в определенной степени будут описывать данные связи. Оптимальное решение подбирается

путем перебора различных соотношений «структура-свойство». Статистическая проверка осуществляется на основе корреляционной поправки и стандартной ошибки регрессии.

Модели «структура-свойство» (QSPR) задаются многофакторным уравнением регрессии [125]:

$$z_i = a_0 + a_1x_{i1} + a_2x_{i2} + \dots + a_nx_{in} , \quad (2.11)$$

где z_i – прогнозируемое ФХС углеводородов;

x_{11} - x_{in} – топологические дескрипторы;

a_0 - a_n – коэффициенты уравнения регрессии.

Важным этапом при построении модели QSPR является проверка на адекватность.

2.2.2.4. Использование методов статистики для проверки моделей QSPR на адекватность

При проверке моделей на адекватность, применялись методы статистики, в частности, определены величины коэффициентов корреляции и детерминации. Также проведены расчеты относительной и абсолютных погрешностей для обучающей и тестовой выборок [126].

Для оценки валидности модели QSPR используем корреляционную поправку, которая показывает минимально необходимый объем выборки для построения модели.

$$S_r = \sqrt{\frac{1-r^2}{n-2}} , \quad (2.12)$$

где S_r – корреляционная поправка;

r – коэффициент множественной корреляции;

n – число исследуемых соединений.

Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии, определяемая по формуле [127]:

$$S_{\text{regression}} = \sqrt{\frac{\sum (q_{\text{calc.}} - q_{\text{ref.}})^2}{n - k - 1}}, \quad (2.13)$$

где $q_{\text{ref.}}$ – справочное значение ОЧ,

$q_{\text{calc.}}$ – расчетное (полученное в результате прогноза) значение переменной,

n – число наблюдений (алканов),

k – число членов уравнения регрессии.

Применение данных методов позволяет достоверно определить степень адекватности модели.

2.2.3. Квантово-химические методы

Квантово-химические расчеты проводились неэмперическим методом самосогласованного поля Хартри-Фока 6-31G** с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian. При проведении расчетов дипольных моментов углеводородов в составе бензина применялся метод полной оптимизации геометрии молекул [128].

Согласно существующим представлениям, дипольный момент [129] – величина, определяющая электрическую асимметрию молекулы, характеризует величину переноса заряда. Дипольные моменты молекул связаны с распределением электронной плотности и являются непосредственной характеристикой электронной конфигурации.

Определение дипольных моментов позволяет судить об ассиметрии распределения электронной плотности в сопряженной системе, во многом определяемой влиянием одноэлектронных волновых функций заместителей.

В квантовой химии дипольный момент вычисляется следующим образом:

$$\vec{D} = \int \rho(\vec{r}) \cdot \vec{r} d\tau \quad (2.14)$$

где D – дипольный момент;

$\rho(\vec{r})$ – плотность заряда молекулы;

\vec{r} – радиус-вектор молекулы

Принято измерять дипольные моменты в единицах Дебаях: 1 дебай равен $3,336 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Значения атомных диполей очень сильно зависят от величины гибридизационного параметра, который не может быть определен экспериментально. Если геометрия молекулы известна, то расчет дипольного момента может осуществляться по обычным правилам векторного сложения векторов моментов связей.

Дипольный момент симметричных молекул относительно оси симметрии равен нулю.

Выводы к главе 2

1. В качестве основных дескрипторов для построения топологических моделей использованы топологические дескрипторы Винера, Рандича, сумма квадратов собственных значений матрицы смежности. Кроме того, предложен индекс, учитывающий атомы водорода и веса МГ, который представляет собой сумму числа электронов от всех атомов молекулы.
2. Для расчета ОЧИ неидеальных многокомпонентных углеводородных смесей использован дипольный момент молекулы.

ГЛАВА 3 ПРОГНОЗ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ УГЛЕВОДОРОДОВ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ МЕТОДОМ QSPR

3.1 Физико-химические основы моделей «структура-свойство» для прогнозирования характеристик компонентов моторных топлив

Ранее нами было показано [93], что для углеводородов ФХС хорошо передаются квадратичной формой уравнения регрессии, которая допускает физико-химическую интерпретацию. Для решения данной задачи в гомологических рядах молекул, близких по структуре, представим некоторое ФХС Φ , как функцию двух и более переменных, зависящих от топологических дескрипторов W, R, L, N , рассмотренных ранее в главе 2.

В частном случае, представим функцию Φ квадратичной функцией четырех переменных:

$$\Phi(W, R, L, N) = a_0 + a_1 f(W) + a_2 f(R) + a_3 f(L) + a_4 f(N) + a_5 f(W)^2 + a_6 f(R)^2 + a_7 f(L)^2 + a_8 f(N)^2, \quad (3.1)$$

где Φ – ФХС углеводорода;

W – индекс Винера (1.2);

R – индекс Рандича (1.3);

L – сумма квадратов собственных значений матрицы смежности (1.18);

N – число электронов (2.3);

$a_0 \dots a_8$ – коэффициенты модели, полученные методом наименьших квадратов.

Введем новый индекс $\frac{1}{L}$, который в соответствии с теорией реакционной способности органических соединений, отражает возмущение хюккелевского спектра молекул.

Коэффициенты модели (3.1) имеют физический и химический смысл. Наша интерпретация представлена в Таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Физико-химический смысл коэффициентов модели (3.1)

Коэффициент	Физико-химический смысл
a_0	отражает зависимость ОЧ от факторов дальних взаимодействий атомов в молекулах
a_1	характеризует протяженность скелета модели
a_2	характеризует разветвленность скелета молекулы
a_3	характеризует хюккелевский спектр МГ
a_4	характеризует общее число атомов в молекуле через число электронов
a_5	характеризует протяженность скелета модели второго порядка
a_6	характеризует разветвленность скелета молекулы второго порядка
a_7	характеризует хюккелевский спектр МГ второго порядка
a_8	характеризует общее число атомов в молекуле через число электронов второго порядка

Таким образом, коэффициенты уравнения регрессии имеют четкий физико-химический смысл, который отражает структурные характеристики молекул.

3.2 Прогнозирование октановых чисел углеводородов

3.2.1 Прогнозирование октановых чисел алканов

Задачей данной части работы является разработка адекватной многофакторной нелинейной QSPR модели прогнозирования ОЧИ для замещенных углеводородов ряда алканов.

Определить точные характеристики сложного физико-химического процесса детонационного горения с учетом всех элементарных стадий процесса не представляется возможным. Поэтому для построения полуэмпирической

феноменологической модели QSPR нами предположено использовать экспериментальные данные, согласно которым ОЧ углеводородов определяются разветвленностью и протяженностью их углеродного скелета и энергетическими характеристиками молекул. В связи с этим, при построении модели будем использовать топологические характеристики молекул, косвенно отражающие указанные выше свойства.

В качестве характеристики разветвленности и протяженности углеродного скелета молекулы, используем индекс молекулярной связности (индекс Рандича) (1.3) и индекс Винера, соответственно (1.2):

В качестве энергетических характеристик молекул используем сумму квадратов собственных значений топологической матрицы (1.18), характеризующей хюккелевский спектр МГ, примененный ранее для прогнозирования термодинамических свойств углеводородов.

Перепишем (3.1) в более наглядном виде [130]

$$q = a_0 + a_1 \frac{1}{L} + a_2 W + a_3 R + a_4 L + a_5 \frac{W}{R} + a_6 L^2 + a_7 L \cdot \frac{W}{R} + a_8 \left(\frac{W}{R} \right)^2 \quad (3.2)$$

где q – ОЧИ,

a_i , ($i = 0, \dots, 8$) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов.

Таким образом, ОЧИ, по модели (3.2), является функцией от 8 переменных, каждая из которых соответствует вкладу структурного энергетического параметра.

Объектами исследования стали 36 углеводородов, которые входят в состав бензинов. Эти соединения представляют собой нормальные, а также разветвленные алканы и изоалканы, которые входят в состав бензинов (Таблица 3.2). Информация по ОЧ выбиралась из баз данных. Отбор углеводородов в базовую и тестовую выборки проводился в соответствии с принципом химического подобия.

В Таблице 3.2 приведены соответствующие индексы Рандича (R), индекс Винера (W) и сумма квадратов собственных значений МГ (L) для исследуемого ряда из 36 углеводородов.

Таблица 3.2 – Величина топологических дескрипторов для замещенных алканов

Вещество	Формула	L	W	R
1	2	3	4	5
Метан	CH_4	0	0	0,000
Этан	C_2H_6	2	1	1,000
Пропан	C_3H_8	4	4	1,414
Бутан	C_4H_{10}	6	10	1,914
Пентан	C_5H_{12}	8	20	2,414
Гексан	C_6H_{14}	10	35	2,914
Гептан	C_7H_{16}	12	56	3,414
2-Метилгексан	C_7H_{16}	12	52	3,270
2-Метилгептан	C_8H_{18}	14	79	3,770
3-Метилгептан	C_8H_{18}	14	76	3,808
4-Метилгептан	C_8H_{18}	14	75	3,808
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	71	3,516
2,3-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	70	3,618
2,4-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	71	3,664
2,5-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	74	3,626
3,4-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	68	3,719
2-Метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	14	67	3,719
2-Метилпропан	C_4H_{10}	6	9	1,732
2-Метилбутан	C_5H_{12}	8	18	2,270
2-Метилпентан	C_6H_{14}	10	32	2,770
2-Метилбутан	C_5H_{12}	8	18	2,270

Продолжение Таблицы 3.2

1	2	3	4	5
2-Метилпентан	C_6H_{14}	10	32	2,770
3-Метилпентан	C_6H_{14}	10	31	2,808
2,2-Диметилбутан	C_6H_{14}	10	28	2,561
2,3-Диметилбутан	C_6H_{14}	10	29	2,643
3-Метилгексан	C_7H_{16}	12	50	3,308
3-Этилпентан	C_7H_{16}	12	48	3,346
2,2-Диметилпентан	C_7H_{16}	12	46	3,061
2,3-Диметилпентан	C_7H_{16}	12	46	3,181
2,4-Диметилпентан	C_7H_{16}	12	48	3,126
3,3-Диметилпентан	C_7H_{16}	12	44	3,121
2,2,3-Триметилбутан	C_7H_{16}	12	42	2,943
3-Этилгексан	C_8H_{18}	14	72	3,846
3,3-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	67	3,621
3-Метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	14	64	3,682
2,2,4-Триметилпентан	C_8H_{18}	14	63	3,481
2,3,3-Триметилпентан	C_8H_{18}	14	62	3,504
2,3,4-Триметилпентан	C_8H_{18}	14	65	3,553
2,2-Диметилгептан	C_9H_{20}	16	104	4,061

В Таблице 3.3 приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и соответствующие значения коэффициентов модели (3.2).

Таблица 3.3 – Коэффициенты модели (3.2)

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
<i>ОЧИ, ед</i>	-55,45	171,01	-7,43	-33,48	94,54	-57,89	-7,85	10,52	-2,02

Для того, чтобы определить с какой степенью точности регрессионное уравнение (3.2) аппроксимирует исходные данные, нами был вычислен

коэффициент детерминации $r^2 = 0.944$. Поскольку $r^2 \geq 0.8$, можно утверждать, что модель в целом адекватно позволяет прогнозировать ОЧИ. Для характеристики качества модели QSPR, был вычислен коэффициент множественной корреляции $r = 0.972$ для ОЧИ, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их ОЧИ. Для оценки статистической достоверности модели QSPR использовалась корреляционная поправка (2.12).

В нашем случае $n = 36$, $r = 0.972$, получаем

$$S_r = 0.0093 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.972}{0.0093} \right| = 104.14 \geq 3 \text{ для ОЧИ.}$$

Следовательно, связь нельзя считать случайной, и регрессионная зависимость проходит через центр облака исходных точек.

В Таблице 3.4 приведено сравнение справочных и рассчитанных значений ОЧИ алканов, а также абсолютная и относительная погрешность.

Таблица 3.4 – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для замещенных алканов (базовая выборка)

Вещество	Формула	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч.), ед.	$\Delta_{абс}$, ед.	ε , %
1	2	3	4	5	6
Этан	C_2H_6	107,1	107,9	0,8	0,8
Пропан	C_3H_8	105,7	101,8	3,9	3,6
Бутан	C_4H_{10}	93,6	91,3	2,3	2,4
3-Метилгептан	C_8H_{18}	26,8	27,7	0,9	3,7
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	72,5	76,6	4,1	5,7
2,3-Диметилгексан	C_8H_{18}	71,3	72,6	1,3	1,8
2,4-Диметилгексан	C_8H_{18}	65,2	63,9	1,3	1,8
2,5-Диметилгексан	C_8H_{18}	55,5	52,3	3,2	5,8
2-Метилпропан	C_4H_{10}	102,1	105,3	3,2	3,1

Продолжение Таблицы 3.4

1	2	3	4	5	6
2-Метилбутан	C_5H_{12}	93,0	91,0	2,0	2,1
3-Метилпентан	C_6H_{14}	74,5	73,2	1,3	1,7
3-Метилгексан	C_7H_{16}	52,0	51,4	0,6	1,2
2,2-Диметилпентан	C_7H_{16}	92,8	88,7	4,1	4,4
2,2,3-Триметил- бутан	C_7H_{16}	112,1	115,4	3,3	2,9
3-Метил-3- этилпентан	C_8H_{18}	80,8	85,1	4,3	5,4
2,2,4-Триметил- пентан	C_8H_{18}	100,0	100,2	0,2	0,2
2,3,3-Триметил- пентан	C_8H_{18}	106,1	111,7	5,6	5,3
2,3,4-Триметил- пентан	C_8H_{18}	102,7	97,8	4,9	4,7
2,2-Диметилгептан	C_9H_{20}	50,3	51,2	0,9	1,9
Среднее значение				2,65	3,18

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений, об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии, определяемая по формуле (2.13)

В нашем случае $S_{regression} = 4.20$ ед. Небольшая величина стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенной модели (3.2).

Прогноз ОЧИ для компонентов, не входящих в базовый ряд, представлен в Таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для замещенных алканов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Вещество	Формула	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч), ед.	$\Delta_{абс}$, ед.	ε , %
1	2	3	4	5	6
3-Этилгептан	C_9H_{20}	8,9	9,1	0,2	2,2
4-Этилгептан	C_9H_{20}	1,8	1,5	0,3	5,6
2,3-Диметилгептан	C_9H_{20}	51,9	50,6	1,3	2,5
2,4-Диметилгептан	C_9H_{20}	42,5	44,3	1,8	4,2
2,5-Диметилгептан	C_9H_{20}	42,5	43,2	0,7	1,6
2-Метил-3-этилгексан	C_9H_{20}	51,7	50,6	1,1	2,1
3-Метил-3-этилгексан	C_9H_{20}	56,8	55,3	1,5	2,6
3-Метил-4-этилгексан	C_9H_{20}	60,8	59,6	1,2	2,0
2-Метил-4-этилгексан	C_9H_{20}	46,4	45,5	0,9	1,9
2,2,3-Триметилгексан	C_9H_{20}	29,0	28,1	0,9	3,1
3,3,4-Триметилгексан	C_9H_{20}	24,2	23,6	0,6	2,5
3,3,4,4-Тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	129,0	124,9	4,1	3,2
2,2,3-Триметил-3-этил- пентан	$C_{10}H_{22}$	133,8	129,9	3,9	2,9
2,2,4-Триметил-3-этил- пентан	$C_{10}H_{22}$	129,5	125,1	4,4	3,4
2,4-Диметил-3-изопропил- пентан	$C_{10}H_{22}$	123,2	120,4	2,8	2,3
3-Метил-4-этилгептан	$C_{10}H_{22}$	23,9	22,7	1,2	5,0
4-Метил-4-этилгептан	$C_{10}H_{22}$	32,1	31,0	1,1	3,4
4-Изопропилгептан	$C_{10}H_{22}$	14,7	13,8	0,9	1,4
2,4-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	19,7	18,5	1,2	1,0
Среднее значение				1,58	2,78

где $\Delta_{абс}$ – абсолютная погрешность, ед; ε – относительная погрешность, %

Из Таблицы 3.5 следует, что абсолютные ошибки для тестовой выборки находятся в интервале $0.2 \leq \Delta_{abc} \leq 4.1$ ед, относительные – в интервале $1.0\% \leq \varepsilon \leq 5.6\%$. Это означает, что модель (3.2) позволяет осуществлять прогноз ОЧИ углеводородов ряда алканов, входящих в состав бензиновых фракций нефти.

3.2.2 Прогнозирование октановых чисел алканов по топологическим дескрипторам и числу электронов в молекуле

Задачей данной части работы является разработка адекватной многофакторной нелинейной QSPR модели прогнозирования ОЧИ для замещенных углеводородов ряда алканов с применением индекса числа электронов. В качестве индексов используем индекс Винера (1.2) и число электронов (2.3).

Исходя из уравнения (3.1), рассмотрим полуэмпирическую модель QSPR в виде функции (3.3) [131]:

$$q = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 N + a_3 W^2 + a_4 N^2 + a_5 NW \quad (3.3)$$

где q – ОЧИ;

a_n , ($n=0, \dots, 8$) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов.

В отличие от ранее предлагаемых моделей, в данном подходе при прогнозе ОЧИ учитываются атомы водорода.

В качестве объектов исследования рассмотрены 19 углеводородов, которые входят в состав бензинов. Эти соединения представляют собой нормальные, а также изоалканы. Информация по ОЧИ выбиралась из баз данных. Отбор углеводородов в базовую и тестовую выборки проводился в соответствии с принципом химического подобия.

В Таблице 3.6 приведены соответствующие индексы Винера (W) и число электронов (N) для исследуемого ряда из 19 углеводородов.

Таблица 3.6 – Величина топологических дескрипторов для алканов

Вещество	Формула	W	N
Метан	CH_4	0	10
Этан	C_2H_6	1	18
Пропан	C_3H_8	4	26
Бутан	C_4H_{10}	10	34
2,3-Диметилгексан	C_8H_{18}	70	66
2,4-Диметилгексан	C_8H_{18}	71	66
3,4-Диметилгексан	C_8H_{18}	68	66
2-Метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	67	66
2-Метилпропан	C_4H_{10}	9	34
2-Метилбутан	C_5H_{12}	18	42
2-Метилпентан	C_6H_{14}	32	50
3-Метилпентан	C_6H_{14}	31	50
2,3-Диметилбутан	C_6H_{14}	29	50
2,2-Диметилпентан	C_7H_{16}	46	58
2,3-Диметилпентан	C_7H_{16}	46	58
2,2,3-Триметилбутан	C_7H_{16}	42	58
2,2,3-Триметилпентан	C_8H_{18}	63	66
2,3,4-Триметилпентан	C_8H_{18}	65	66
2,2-Диметилгептан	C_9H_{20}	104	74

В Таблице 3.7. приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и соответствующие значения коэффициентов двухфакторной модели (3.3).

Таблица 3.7 – Коэффициенты модели (3.3)

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
ОЧИ, ед	131,03	-10,41	-3,71	0,013	0,154	0,038

Для того, чтобы определить с какой степенью точности регрессионное уравнение (3.3) аппроксимирует исходные данные, нами был вычислен коэффициент детерминации $r^2 = 0.935$. Для характеристики качества модели QSPR, был вычислен коэффициент множественной корреляции $r=0.967$ для ОЧИ, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их ОЧИ. Для оценки статистической достоверности модели QSPR, использовалась корреляционная поправка (2.12)

В нашем случае $n=19$, $r^2 = 0.935$, получаем

$$S_r=0.0098 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.935}{0.0030} \right| = 31.17 \geq 3 \text{ для ОЧИ.}$$

Следовательно, связь нельзя считать случайной, и регрессионная зависимость проходит через центр облака исходных точек.

В Таблице 3.8. приведено сравнение справочных и рассчитанных значений ОЧИ алканов, а также абсолютная и относительная погрешность.

Таблица 3.8 – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для алканов (базовая выборка)

Вещество	Формула	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч.), ед.	$\Delta_{\text{абс}}$, ед.	ε , %
1	2	3	4	5	6
Метан	CH_4	107,5	109,4	1,90	1,77
Этан	C_2H_6	107,1	104,6	2,49	2,33
Пропан	C_3H_8	105,7	101,5	4,19	3,96
Бутан	C_4H_{10}	93,6	93,5	0,09	0,10
2,3-Диметилгексан	C_8H_{18}	71,3	67,8	3,52	4,93
2,4-Диметилгексан	C_8H_{18}	65,2	61,7	3,52	5,40
3,4-Диметилгексан	C_8H_{18}	76,3	80,1	3,77	4,94
2-Метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	87,3	86,3	1,05	1,20

Продолжение Таблицы 3.8

1	2	3	4	5	6
2-Метилпропан	C ₄ H ₁₀	102,1	102,4	0,29	0,28
2-Метилбутан	C ₅ H ₁₂	93,0	93,1	0,06	0,06
2-Метилпентан	C ₆ H ₁₄	73,4	72,2	1,19	1,62
3-Метилпентан	C ₆ H ₁₄	74,5	75,9	1,40	1,88
2,3-Диметилбутан	C ₆ H ₁₄	104,3	102,4	1,90	1,82
2,2-Диметилпентан	C ₇ H ₁₆	92,8	94,6	1,80	1,94
2,3-Диметилпентан	C ₇ H ₁₆	91,1	89,6	1,50	1,65
2,2,3-Триметилбутан	C ₇ H ₁₆	112,1	112,9	0,85	0,75
2,2,3-Триметилпентан	C ₈ H ₁₈	109,6	111,2	1,64	1,49
2,3,4-Триметилпентан	C ₈ H ₁₈	102,7	98,7	4,01	3,90
2,2-Диметилгептан	C ₉ H ₂₀	50,3	49,2	1,06	2,10
Среднее значение				1,91	2,22

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений, об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии, определяемая по формуле (2.13).

В нашем случае $S_{\text{regression}}=5.1$ ед.

Малая величина стандартной ошибки регрессии, по сравнению со значениями зависимой переменной, подтверждает адекватность предложенной модели (3.3).

Прогноз ОЧИ для алканов, не входящих в базовый ряд, представлен в Таблице 3.9, из которой следует, что абсолютные ошибки для тестовой выборки находятся в интервале $0.3 \leq \Delta_{abc} \leq 4.8$ ед, относительные – в интервале $1.6 \leq \varepsilon \leq 3.8$ %.

Таблица 3.9. – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для алканов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Вещество	Формула	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч), ед.	$\Delta_{абс}$, ед.	ε , %
3-Этилгептан	C_9H_{20}	8,9	9,2	0,3	3,3
2,3-Диметилгептан	C_9H_{20}	51,9	50,2	1,7	3,3
2,4-Диметилгептан	C_9H_{20}	42,5	44,1	1,6	3,8
2,5 -Диметилгептан	C_9H_{20}	42,5	43,7	1,2	2,8
2-Метил-3-этилгексан	C_9H_{20}	51,7	50,4	1,3	2,5
3 -Метил-3 -этилгексан	C_9H_{20}	56,8	55,1	1,7	2,9
3 -Метил-4-этилгексан	C_9H_{20}	60,8	59,8	1,0	1,6
2-Метил-4-этилгексан	C_9H_{20}	46,4	45,6	0,8	1,7
2,2,3-Триметилгексан	C_9H_{20}	29,0	28,2	0,8	2,8
3,3,4-Триметилгексан	C_9H_{20}	24,2	23,7	0,5	2,1
3,3,4,4-Тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	129,0	124,2	4,8	3,7
Среднее значение				1,4	2,8

где $\Delta_{абс}$ – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Это означает, что модель (3.3) позволяет осуществлять прогноз ОЧИ углеводородов ряда алканов, входящих в состав бензиновых фракций нефти.

Таким образом, модель, учитывающая атомы водорода по своим характеристикам, не хуже модели без учета атомов водорода.

3.2.3 Прогнозирование октановых чисел алкенов

Задачей данной части работы является разработка адекватной многофакторной нелинейной QSPR модели прогнозирования ОЧИ для замещенных углеводородов ряда алкенов.

В качестве индексов используем индекс Винера (1.2), индекс Рандича (1.3) и сумму квадратов собственных значений матрицы смежности (1.18).

Исходя из уравнения (3.1), рассмотрим полуэмпирическую модель QSPR в виде функции (3.4) [132]:

$$q = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 L + a_3 R + a_4 WL + a_5 LR + a_6 WR \quad (3.4)$$

где q – ОЧИ;

a_n , ($n=0, \dots, 6$) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов.

В качестве объектов исследования рассмотрены 30 углеводородов ряда алкенов, которые входят в состав бензинов каталитического крекинга. Информация по ОЧИ выбиралась из баз данных.

Отбор углеводородов в базовую и тестовую выборки проводился в соответствии с принципом химического подобия.

В Таблице 3.10 приведены соответствующие индексы Винера (W), Рандича (R), суммы квадратов собственных значений матрицы смежности (L) для исследуемого ряда из 30 углеводородов.

Таблица 3.10 – Величина топологических дескрипторов для алкенов

Вещество	W	R	L
1	2	3	4
2,3,3-Триметил-1-бутен	39,0	2,603	10,499
2,3,3-Триметил-1-пентен	58,5	3,164	12,499
2,3-Диметил-1-бутен	26,5	2,296	8,499
2,3-Диметил-1-пентен	43,0	2,834	10,499
2,5-Диметил-2-гексен	66,5	3,259	12,499
2-Метил-1-гексен	49,0	2,914	10,499
3,4-Диметил-цис-2-пентен	41,0	2,809	10,499
3-Метил-транс-2-пентен	27,0	2,426	8,499
4-Метил-1-гексен	47,0	2 917	10,499
4-Метил-транс-2-гексен	45,0	2,936	10,499
4-Метил-транс-2-пентен	28,0	2,398	8,499

Продолжение Таблицы 3.10

1	2	3	4
5-Метил-транс-2-гексен	47,0	2,881	10,499
Транс-3-гексен	30,5	2,564	8,499
Этен	0,5	0,500	0,500
Пропен	3,0	0,985	2,500
1-Бутен	8,5	1,523	4,499
2-Бутен	8,0	1,488	4,500
2-Метил-1-бутен	16,0	1,914	6,499
3-Метил-1-бутен	16,0	1,896	6,499
2-Метил-2-бутен	15,0	1,866	6,500
2-Гексен	31,0	2,526	8,500
3-Гексен	30,5	2,564	8,499
2-Метил-1-пентен	29,5	2,414	8,500
3-Метил-1-пентен	28,5	2,434	8,500
2-Метил-2-пентен	27,5	2,404	8,499
3-Метил-2-пентен	27,0	2,426	8,499
4-Метил-2-пентен	28,0	2,398	8,499
2-Этил-1-бутен	28,5	2,474	8,500
3-Гептен	50,0	3,064	10,499
2-Метил-2-гексен	46,0	2,904	10,499
3-Метил-2-гексен	45,0	2,926	10,499

В Таблице 3.11 приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и соответствующие значения коэффициентов трехфакторной модели (3.4).

Таблица 3.11 – Коэффициенты модели (3.4)

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
ОЧИ, ед	108,42	-1,69	2,73	-18,99	0,07	2,91	-0,25

Для того, чтобы определить с какой степенью точности регрессионное уравнение (3.4) аппроксимирует исходные данные, нами был вычислен коэффициент детерминации $r^2 = 0.856$.

Для характеристики качества модели QSPR был вычислен коэффициент множественной корреляции $r=0.925$ для ОЧИ, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их ОЧИ.

Для оценки статистической достоверности модели QSPR – корреляционная поправка (2.12). В нашем случае $n=30$, $r^2 = 0.856$, получаем

$$S_r=0.0717 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.856}{0.0717} \right| = 11.94 \geq 3 \text{ для ОЧИ.}$$

Следовательно, связь нельзя считать случайной и регрессионная зависимость проходит через центр облака исходных точек. В Таблице 3.12 приведено сравнение справочных и рассчитанных значений ОЧИ алкенов, а также абсолютная и относительная погрешность.

Таблица 3.12 – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для алкенов (базовая выборка)

Вещество	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч.), ед.	$\Delta_{\text{абс}}$, ед.	ε , %
1	2	3	4	5
2,3,3-Триметил-1-бутен	108,0	104,7	3,3	3,0
2,3,3-Триметил-1-пентен	105,0	103,9	1,1	1,0
2,3-Диметил-1-бутен	102,0	100,7	1,3	1,3
2,3-Диметил-1-пентен	98,0	98,5	0,5	0,6
2,5-Диметил-2-гексен	95,0	91,2	3,8	4,0
2-Метил-1-гексен	86,0	88,5	2,5	3,0
3,4-Диметил-цис-2-пентен	101,0	101,8	0,8	0,8
3-Метил-транс-2-пентен	97,0	99,7	2,7	2,8

Продолжение Таблицы 3.12

1	2	3	4	5
4-Метил-1-гексен	86,0	86,0	0,0	0,0
4-Метил-транс-2-гексен	94,0	95,3	1,3	1,4
4-Метил-транс-2-пентен	98,0	98,1	0,1	0,1
5-Метил-транс-2-гексен	90,0	91,9	1,9	2,1
Транс-3-гексен	92,0	93,5	1,5	1,7
Этен	97,3	100,1	2,8	2,9
Пропен	101,8	98,4	3,4	3,3
1-Бутен	98,8	96,8	2,0	2,0
2-Бутен	101,6	98,0	3,6	3,6
2-Метил-1-бутен	98,3	98,7	0,4	0,4
3-Метил-1-бутен	97,5	98,7	1,2	1,3
2-Метил-2-бутен	97,3	100,6	3,3	3,3
2-Гексен	92,7	92,8	0,1	0,1
3-Гексен	94,0	93,5	0,5	0,5
2-Метил-1-пентен	94,2	95,5	1,3	1,4
3-Метил-1-пентен	96,0	97,2	1,2	1,2
2-Метил-2-пентен	95,7	98,9	3,2	3,4
3-Метил-2-пентен	97,2	99,7	2,5	2,6
4-Метил-2-пентен	98,9	98,1	0,8	0,8
2-Этил-1-бутен	99,3	97,1	2,2	2,2
3-Гептен	90,0	86,8	3,2	3,6
2-Метил-2-гексен	92,0	93,6	1,6	1,7
3-Метил-2-гексен	92,0	95,3	3,3	3,6
Среднее значение			1,85	1,93

где Δ_{abs} – абсолютная погрешность, ед. ε – относительная погрешность, %

Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений, об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии, определяемая по формуле (2.13).

В нашем случае $S_{\text{regression}}=6.5$ ед.

Малая величина стандартной ошибки регрессии, по сравнению со значениями зависимой переменной, подтверждает адекватность предложенной модели (3.4).

Прогноз ОЧИ для веществ, не входящих в базовый ряд, представлен в Таблице 3.13.

Таблица 3.13 – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для алкенов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Вещество	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч), ед.	$\Delta_{\text{абс}}$, ед.	ε , %
1	2	3	4	5
4-Метил-2-гексен	97,6	95,3	2,3	2,4
5-Метил-2-гексен	94,3	91,9	2,4	2,5
3-Метил-3-гексен	96,2	97,0	0,8	0,8
3-Этил-1-пентен	95,6	95,3	0,3	0,3
2,4-Диметил-1-пентен	99,2	95,2	4,0	4,0
3,3-Диметил-1-пентен	103,5	101,7	1,8	1,7
3,4-Диметил-1-пентен	98,9	98,5	0,4	0,4
2,4-Диметил-2-пентен	100,0	100,1	0,1	0,1
4,4-Диметил-2-пентен	105,3	101,7	3,6	3,5
2-Этил-3-метил-1-бутен	97,0	98,6	1,6	1,6
2-Метил-2-гептен	79,8	83,0	3,2	4,1
3-Этил-2-метил-1-пентен	99,5	96,3	3,2	3,2
2,4,4-Триметил-2-пентен	102,0	103,7	1,7	1,6
2,4,4-Триметил-2-пентен	103,5	103,7	0,2	0,1

Продолжение Таблицы 3.13

1	2	3	4	5
3,4,4-Триметил-2-пентен	103,0	106,2	3,2	3,1
4,4-Диэтил-1-гептен	79,8	80,1	0,3	0,4
4-Метил-2-гексен	97,6	95,3	2,3	2,4
5-Метил-2-гексен	94,3	91,9	2,4	2,5
3-Метил-3-гексен	96,2	97,0	0,8	0,8
3-Этил-1-пентен	95,6	95,3	0,3	0,3
2,4-Диметил-1-пентен	99,2	95,2	4,0	4,0
3,3-Диметил-1-пентен	103,5	101,7	1,8	1,7
3,4-Диметил-1-пентен	98,9	98,5	0,4	0,4
2,4-Диметил-2-пентен	100,0	100,1	0,1	0,1
4,4-Диметил-2-пентен	105,3	101,7	3,6	3,5
2-Этил-3-метил-1-бутен	97,0	98,6	1,6	1,6
2-Метил-2-гептен	79,8	83,0	3,2	4,1
3-Этил-2-метил-1-пентен	99,5	96,3	3,2	3,2
2,4,4-Триметил-2-пентен	102,0	103,7	1,7	1,6
2,4,4-Триметил-2-пентен	103,5	103,7	0,2	0,1
3,4,4-Триметил-2-пентен	103,0	106,2	3,2	3,1
4,4-Диэтил-1-гептен	79,8	80,1	0,3	0,4
Среднее значение			1,81	1,86

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, ед. ε – относительная погрешность, %

Из Таблицы (3.13) следует, что абсолютные ошибки для тестовой выборки находятся в интервале $0.1 \leq \Delta_{abc} \leq 4.0$ ед, относительные – в интервале $0.1 \leq \varepsilon \leq 4.1\%$.

Это означает, что модель (3.4) позволяет осуществлять прогноз ОЧИ углеводородов ряда алкенов, входящих в состав бензиновых фракций каталитического крекинга.

3.2.4 Прогнозирование октановых чисел аренов

Задачей данной части работы является разработка адекватной многофакторной нелинейной QSPR модели прогнозирования ОЧИ для замещенных углеводородов ряда аренов.

В качестве индексов используем индекс Винера (1.2), индекс Рандича (1.3) и сумму квадратов собственных значений матрицы смежности (1.18).

Исходя из уравнения (3.1), рассмотрим полуэмпирическую модель QSPR в виде функции (3.5) [133]:

$$q = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 \cdot L + a_3 \cdot R + a_4 \cdot W \cdot L + a_5 \cdot L \cdot R + a_6 \cdot W \cdot R, \quad (3.5)$$

где q – ОЧИ;

a_n , ($n=0, \dots, 6$) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов.

В качестве объектов исследования рассмотрены 30 углеводородов ряда аренов, которые входят в состав бензинов риформинга. Информация по ОЧ выбиралась из баз данных. Отбор углеводородов в базовую и тестовую выборки проводился в соответствии с принципом химического подобия.

В Таблице 3.14 приведены соответствующие индексы Винера (W), Рандича (R), суммы квадратов собственных значений матрицы смежности (L) для исследуемого ряда из 30 углеводородов.

Таблица 3.14 – Величина топологических дескрипторов для ароматических углеводородов

Вещество	W	R	L
1	2	3	4
1,2,3-Триметилбензол	66,0	3,244	18
1,2,4-Триметилбензол	67,0	3,238	18
1,2-Диэтил-3-метилбензол	126,0	4,365	22
1,2-диметилбензол	58,0	2,827	16

Продолжение Таблицы 3.14

1	2	3	4
1,3-Диэтилбензол	101,5	3,942	20
1,3-Диметилбензол	56,0	2,821	16
1,4-Диэтилбензол	103,5	3,942	20
1,2,3,5-Тетраметилбензол	89,5	3,654	20
1-Метил-2-аллилбензол	97,5	3,497	20
1-Метил-3-этилбензол	72,0	3,382	18
1-Метил-3-пропилбензол	105,0	3,882	20
1-Метил-4-этилбензол	73,0	3,382	18
Аллилбензол	75,0	3,080	18
Этилбензол	51,5	2,971	16
Изопропилбензол	73,0	3,354	18
Мезитилен	67,5	3,232	18
О-ксилол	58,0	2,827	16
Втор-пентилбензол	144,0	4,382	22
Стирол	48,0	2,607	16
Трет-бутилбензол	96,5	3,660	20
Толуол	32,0	2,410	14
Бензол	19,5	2,000	12
Тетралин	91,5	4,034	22
1-Метил-2-изопропилбензол	95,0	3,770	20
1-Метил-2-пропилбензол	102,0	3,888	20
1-Метил-4-изопропилбензол	99,5	3,764	20
1,3-Диметил-4-этилбензол	95,0	3,798	20
1,3-Диметил-5-этилбензол	96,0	3,792	20
Бутилбензол	115,5	3,971	20
Изобутилбензол	108,5	3,827	20

В Таблице 3.15 приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и соответствующие значения коэффициентов двухфакторной модели (3.5).

Таблица 3.15 – Коэффициенты модели (3.5)

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
ОЧИ, ед	60,69	1,86	14,12	74,03	0,26	0,72	0,83

В Таблице 3.16 приведено сравнение справочных и рассчитанных значений ОЧИ арен, а также абсолютная и относительная погрешность.

Таблица 3.16 – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для ароматических углеводородов (базовая выборка)

Вещество	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч.), ед.	$\Delta_{\text{абс.}}$, ед.	ε , %
1	2	3	4	5
1,2,3-Триметилбензол	108,0	112,2	4,2	3,9
1,2,4-Триметилбензол	110,0	112,2	2,2	2,0
1,2-Диэтил-3-метилбензол	106,0	104,9	1,1	1,0
1,2-Диметилбензол	109,0	112,6	3,6	3,3
1,3-Диэтилбензол	113,0	108,0	5,0	4,4
1,3-Диметилбензол	115,0	115,5	0,5	0,4
1,4-Диэтилбензол	109,0	108,0	1,0	0,9
1,2,3,5-Тетраметилбензол	109,0	103,6	5,4	4,9
1-Метил-2-аллилбензол	92,0	94,3	2,3	2,5
1-Метил-3-этилбензол	113,0	111,7	1,3	1,2
1-Метил-3-пропилбензол	110,0	106,3	3,7	3,3
1-Метил-4-этилбензол	114,0	111,7	2,3	2,0
Аллилбензол	106,0	111,4	5,4	5,1

Продолжение Таблицы 3.16

1	2	3	4	5
Этилбензол	112,0	112,1	0,1	0,1
Изопропилбензол	112,0	111,7	0,3	0,2
Мезитилен	119,0	117,2	1,8	1,5
О-ксилол	109,0	112,6	3,6	3,3
Втор-пентилбензол	97,0	95,1	1,9	1,9
Стирол	107,0	109,6	2,6	2,4
Трет-бутилбензол	112,0	112,1	0,1	0,1
Толуол	111,0	112,7	1,7	1,5
Бензол	101,0	107,9	6,9	6,8
Тетралин	96,5	96,4	0,1	0,1
1-Метил-2-изопропилбензол	100,6	104,6	4,0	4,0
1-Метил-2-пропилбензол	100,3	102,6	2,3	2,3
1-Метил-4-изопропилбензол	101,4	103,8	2,4	2,4
1,3-Диметил-4-этилбензол	100,6	105,2	4,6	4,5
1,3-Диметил-5-этилбензол	102,7	104,9	2,2	2,2
Бутилбензол	100,4	103,1	2,7	2,7
Изобутилбензол	101,6	104,5	2,9	2,8
Среднее значение			2,65	2,54

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Для того, чтобы определить с какой степенью точности регрессионное уравнение (3.5) аппроксимирует исходные данные, нами был вычислен коэффициент детерминации для ОЧИ $r^2 = 0.903$. Для характеристики качества модели QSPR был вычислен коэффициент множественной корреляции для ОЧИ $r=0.950$, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их ОЧ. Для оценки статистической достоверности модели QSPR использовалась корреляционная поправка (2.12)

В нашем случае для ОЧИ $n=30$, $r = 0.950$, получаем

$$S_r=0.0349 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.950}{0.0349} \right| = 27.22 \geq 3.$$

Следовательно, связь нельзя считать случайной, и регрессионная зависимость проходит через центр облака исходных точек.

Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений, об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии, определяемая по формуле (2.13)

В нашем случае $S_{\text{regression}}=6.27$ ед. для ОЧИ.

Малая величина стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенной модели (3.5).

Прогноз ОЧИ для ароматических углеводов, не входящих в базовый ряд, представлен в Таблице 3.17

Таблица 3.17 – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для ароматических углеводов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Вещество	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч.), ед.	$\Delta_{\text{абс}}$, ед.	ε , %
Инден	100,7	99,3	1,4	1,4
2,3-Дигидроинден	89,8	88,2	1,6	1,8
1,2-Диметил-3-этилбензол	100,4	100,1	0,3	0,3
1,2,3,4-Тетраметилбензол	100,5	97,9	2,6	2,6
1,4-Диметил-2-этилбензол	100,6	98,5	2,1	2,1
М-ксилол	145,0	143,8	1,2	0,8
П-ксилол	146,0	147,2	1,2	0,8
1-Метил-2-этилбензол	100,2	99,6	0,6	0,6
Пропилбензол	101,5	100,4	1,1	1,1
Среднее значение			1,34	1,28

где $\Delta_{\text{абс}}$ – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Из таблицы (3.17) следует, что абсолютные ошибки для тестовой выборки находятся в интервале $0.6 \leq \Delta_{abs} \leq 2.6$ ед, относительные – в интервале $0.3 \leq \varepsilon \leq 2.6$ %.

Это означает, что модель (3.5) позволяет осуществлять прогноз ОЧИ углеводородов ряда ароматики, входящих в состав бензиновых фракций каталитического риформинга.

3.2.5 Прогнозирование октановых чисел циклоалканов

Задачей данной части работы является разработка адекватной многофакторной нелинейной QSPR модели прогнозирования ОЧИ для замещенных углеводородов ряда циклоалканов.

В качестве индексов используем индекс Винера (1.2), индекс Рандича (1.3) и сумму квадратов собственных значений матрицы смежности (1.18).

Исходя из уравнения (3.1), рассмотрим полуэмпирическую модель QSPR в виде функции (3.6) [134]:

$$q = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 \cdot L + a_3 \cdot R + a_4 \cdot W \cdot L + a_5 \cdot L \cdot R + a_6 \cdot W \cdot R, \quad (3.6)$$

где q – ОЧИ;

a_n , ($n=0, \dots, 6$) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов.

В качестве объектов исследования рассмотрены 22 углеводорода ряда циклоалканов, которые входят в состав бензинов. Информация по ОЧ выбиралась из баз данных. Отбор углеводородов в базовую и тестовую выборки проводился в соответствии с принципом химического подобия.

В Таблице 3.18 приведены соответствующие индексы Винера (W), Рандича (R), суммы квадратов собственных значений матрицы смежности (L) для исследуемого ряда из 22 углеводородов.

Таблица 3.18 – Величина топологических дескрипторов для циклоалканов

Вещество	W	R	L
1,3-Диметилциклогексан	61	15,999	3,787
1-Цис-2-диметилциклогексан	60	15,999	3,804
1-Цис-3-транс-5-триметилциклогексан	84	17,999	4,181
1-Цис-3-диметилциклогексан	61	15,999	3,787
1-Цис-4-диметилциклогексан	62	15,999	3,787
1-Цис-2-транс-4-триметилциклогексан	84	17,999	4,198
1-Транс-2-диметилциклогексан	60	15,999	3,804
1-Транс-3-диметилциклогексан	61	15,999	3,787
1-Транс-4-диметилциклогексан	62	15,999	3,787
Изопропилциклогексан	88	17,999	4,304
Метилциклогексан	42	14,000	3,393
Трет-бутилциклогексан	114	19,999	4,605
Циклогексан	27	11,999	3,000
1,2-Диметилциклогексан	60	15,999	3,804
1,4-Диметилциклогексан	62	15,999	3,787
1,1,3-Триметилциклогексан	82	17,999	4,100
1,2,4-Триметилциклогексан	84	17,999	4,198
Изобутилциклогексан	126	19,999	4,787
Циклооктан	64	16,000	4,000
3-Метил-1-этилциклогексан	88	17,999	4,325
4-Метил-1-этилциклогексан	90	17,999	4,325
1-Метил-3-н-пропилциклогексан	124	19,999	4,825

В Таблице 3.19 приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и соответствующие значения коэффициентов двухфакторной модели (3.6).

Таблица 3.19 – Коэффициенты модели (3.6)

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
ОЧИ, ед	-741,79	-11,29	17,29	434,99	1,16	-14,58	-2,90
ОЧМ, ед	-18,50	-8,61	6,29	20,06	0,54	3,44	-1,29

Для того, чтобы определить с какой степенью точности регрессионное уравнение (3.6) аппроксимирует исходные данные, нами был вычислен коэффициент детерминации для ОЧИ методом $r^2 = 0.906$, для ОЧМ $r^2 = 0.930$. Для характеристики качества модели QSPR был вычислен коэффициент множественной корреляции для ОЧИ $r=0.952$, для ОЧМ $r=0.964$, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их ОЧ. Для оценки статистической достоверности модели QSPR использовали корреляционную поправку (2.12).

В нашем случае для ОЧИ $n=31$, $r = 0.952$, получаем

$$S_r=0.0786 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.952}{0.0786} \right| = 12.11 \geq 3, \text{ для ОЧМ } n=31, r = 0.964,$$

$$S_r=0.0683 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.964}{0.0683} \right| = 14.12 \geq 3.$$

Следовательно, связь нельзя считать случайной, и регрессионная зависимость проходит через центр облака исходных точек.

Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений, об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии, определяемая по формуле (2.13)

В нашем случае $S_{\text{regression}}=2.16$ ед. для ОЧИ, $S_{\text{regression}}=1.80$ ед для ОЧМ.

В Таблице 3.20. приведено сравнение справочных и рассчитанных значений ОЧ циклоалканов, а также абсолютная и относительная погрешность.

Таблица 3.20 – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для циклоалканов (базовая выборка)

Вещество	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч.), ед.	$\Delta_{\text{абс.}}$, ед.	$\Delta_{\text{отн.}}$, %	ОЧМ (спр.), ед.	ОЧМ (расч.), ед.	$\Delta_{\text{абс.}}$, ед.	ϵ , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,3-Диметил-циклогексан	72,00	70,65	1,35	1,88	67,00	68,07	1,07	1,60
1-Цис-2-диметилциклогексан	77,00	74,86	2,14	2,79	76,00	72,93	3,07	4,04
1-Цис-3-транс-5-триметилциклогексан	77,00	75,39	1,61	2,09	73,00	74,06	1,06	1,45
1-Цис-3-диметилциклогексан	69,00	70,65	1,65	2,39	67,00	68,07	1,07	1,60
1-Цис-4-диметилциклогексан	68,00	66,91	1,09	1,60	65,00	63,18	1,82	2,80
1-Цис-2-транс-4-триметилциклогексан	77,00	74,18	2,82	3,66	74,00	73,62	0,38	0,52
1-Транс-2-диметилциклогексан	77,00	74,86	2,14	2,79	75,00	72,93	2,07	2,76
1-Транс-3-диметилциклогексан	72,00	70,65	1,35	1,88	66,00	68,07	2,07	3,14
1-Транс-4-диметилциклогексан	65,00	66,91	1,91	2,94	64,00	63,18	0,82	1,28
Изопропилциклогексан	54,00	54,96	0,96	1,79	52,00	52,93	0,93	1,78
Метилциклогексан	76,00	77,29	1,29	1,69	70,00	71,77	1,77	2,52
Трет-бутилциклогексан	96,00	95,81	0,19	0,20	85,00	83,48	1,52	1,78
Циклогексан	84,00	81,36	2,64	3,15	77,60	78,26	0,66	0,84
1,2-Диметилциклогексан	76,00	74,86	1,14	1,51	74,00	72,93	1,07	1,45
1,4-Диметилциклогексан	67,70	66,91	0,79	1,17	64,20	63,18	1,02	1,59
1,1,3-Триметилциклогексан	85,00	85,81	0,81	0,96	82,60	84,61	2,01	2,43

Продолжение Таблицы 3.20

1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,2,4-Триметил-циклогексан	75,90	74,18	1,72	2,26	74,30	73,62	0,68	0,92
Изобутил-циклогексан	36,70	37,66	0,96	2,62	25,90	24,61	1,29	4,98
Циклооктан	66,00	62,89	3,11	4,71	51,20	51,92	0,72	1,41
3-Метил-1-этил-циклогексан	55,00	53,23	1,77	3,22	52,00	52,27	0,27	0,52
4-Метил-1-этил-циклогексан	49,00	47,26	1,74	3,54	45,00	43,25	1,75	3,89
1-Метил-3-пропил-циклогексан	35,00	33,45	1,55	4,43	31,00	29,99	1,01	3,25
Среднее значение			1,58	2,42			1,28	2,12

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Малая величина стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенной модели (3.6).

Прогноз ОЧИ для циклоалканов, не входящих в базовый ряд, представлен в Таблице 3.21

Таблица 3.21 – Сравнение справочных и расчетных значений ОЧИ для циклоалканов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Вещество	ОЧИ (спр.), ед.	ОЧИ (расч.), ед.	Δ_{abc} , ед.	ε , %	ОЧМ (спр.), ед.	ОЧМ (расч.), ед.	Δ_{abc} , ед.	ε , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1,1,2-Триметил-циклогексан	86	88	2	2,33	84	86,38	2,38	2,83
1,1,2-Триметил-циклопропан	105	103	2	1,90	88	91,41	3,41	3,88
1,1-Цис-2-транс-4-тетраметил-циклопентан	100	102	2	2,00	95	97,11	2,11	2,22

Продолжение Таблицы 3.21

1	2	3	4	5	6	7	8	9
3-Метил-1-этил-циклогексан	58	61	3	5,17	55	56,64	1,64	2,98
4-Метил-1-этил-циклогексан	54	51	3	5,56	52	53,85	1,85	3,56
1-Метил-3-пропил-циклогексан	39	37	2	5,13	36	37,78	1,78	4,94
1-Метил-4-пропил-циклогексан	34	35	1	2,94	32	33,13	1,13	3,53
1-Метил-2-бутил-циклогексан	39	37	2	5,13	37	38,41	1,41	3,81
1-Метил-4-бутил-циклогексан	28	29	1	3,57	26	27,85	1,85	7,12
Среднее значение			1,9	3,67			1,95	3,87

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Из Таблицы 3.21 следует, что абсолютные ошибки для тестовой выборки находятся в интервале $1 \leq \Delta_{abc} \leq 3$ ед, относительные – в интервале $1.9 \leq \varepsilon \leq 5.56\%$. Это означает, что модель (3.6) позволяет осуществлять прогноз ОЧИ углеводородов ряда циклоалканов, входящих в состав бензиновых фракций каталитического крекинга.

Выводы к главе 3

1. Для прогноза ОЧИ предложены многофакторные регрессионные модели QSPR, основанные на разделении топологических дескрипторов на топологические и энергетические структурные индексы, индексы числа электронов для углеводородов ряда алканов, алкенов, циклоалканов, аренов.

2. 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 $0.1 < \Delta_{abc} < 4.8$, $0.1 < \varepsilon < 5.6$, соответственно. Стандартное отклонение регрессии и среднее относительное отклонение находится в диапазонах $2.16 < S_{\text{regression}} < 6.5$ ед. $11.94 < \left| \frac{r}{S_r} \right| < 31.17$, соответственно. Высокие значения коэффициентов корреляции и детерминации позволяют судить об адекватности моделей. Невысокие значения стандартного и среднего относительного отклонений позволяют применять модель для прогнозирования ОЧ в инженерных расчетах.

ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПОТОКОВ УСТАНОВОК НПЗ

4.1.1 Анализ состава бензиновых фракций методом хроматографии и хромато-масс-спектрометрии и определение дипольных моментов компонентов бензиновых фракций

Методом хроматографии и хромато-масс-спектрометрии в газовой фазе исследованы составы бензинов процессов изомеризации, риформинга, легкого прямогонного бензина, бензина КК (Таблицы 4.1-4.4). Составы смесей определены на газовом хроматографе фирмы Shimadzu GC-2014 и газовом хромато-масс-спектрометре фирмы Shimadzu GCMS-QP2020 [135].

Дипольные моменты (Таблицы 4.1-4.4) соединений в составе бензинов вычисляли методом самосогласованного поля Хартри-Фока 6-31G** с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian.

Таблица 4.1 - Характеристики бензина изомеризации

№	Углеводородный состав бензина изомеризации по данным хроматографии	Конц., % масс.	Дипольный момент углеводорода по данным квантово-химических расчетов, Дебай	Температура кипения, К	Молекулярная масса, г/моль
1	2	3	4	5	6
1	Изобутан	0,73	0,006000	261,43	58,12
2	Бутан	0,6	0,000010	272,65	58,12
3	Изопентан	32,48	0,046740	309,99	72,15
4	Пентан	15,54	0,035300	309,22	72,15
5	2,2-Диметилбутан	36,32	0,029830	322,88	86,18
6	Циклопентан	2,35	0,028710	322,40	70,13
7	2,3-Диметилбутан	4,09	0,065540	331,13	86,18
8	2-Метилпентан	6,33	0,003296	333,41	86,18

Продолжение Таблицы 4.1

1	2	3	4	5	6
9	3-Метилпентан	1,38	0,048550	336,42	86,18
10	Гексан	0,15	0,000010	341,88	86,18
11	Метилциклопентан	0,03	0,082860	344,96	84,16
Сумма		100	-	-	-
Взвешенное среднее значение			0,023673	322,73	81,06

Таблица 4.2 – Характеристики бензина риформинга

№	Углеводородный состав бензина риформинга по данным ХМС	Конц., % масс.	Дипольный момент углеводорода по данным квантово-химических расчетов, Дебай	Температура кипения, К	Молекулярная масса, г/моль
1	2	3	4	5	6
1	Бутан	0,060	0,000010	272,65	58,12
2	Пентан	2,272	0,035300	309,22	72,15
3	Гексан	2,114	0,000010	341,88	86,18
4	Гептан	1,886	0,036400	371,58	100,20
5	Октан	1,387	0,000010	398,83	114,23
6	Изопентан	1,621	0,046740	300,99	72,15
7	2,2-Диметилбутан	0,482	0,029830	322,88	86,18
8	2,3-Диметилбутан	2,452	0,065540	331,13	86,18
9	2-Метилпентан	2,119	0,003296	333,41	86,18
10	3-Метилпентан	1,664	0,048550	336,42	86,18
11	2,2-Диметилпентан	0,354	0,036600	352,34	100,20
12	2,4-Диметилпентан	0,371	0,091290	353,64	100,20
13	2,2,3-Триметилбутан	0,055	0,031710	354,03	100,20
14	3,3-Диметилпентан	0,323	0,035930	359,21	100,20
15	2-Метилгексан	3,124	0,043060	363,20	100,20
16	2,3-Диметилпентан	0,823	0,041620	362,93	100,20
17	3-Метилгексан	2,622	0,074590	365,00	100,20
18	3-Этилпентан	0,271	0,047210	366,62	100,20
19	2,2,4-Триметилпентан	1,015	0,127500	372,39	114,23
20	2,2-Диметилгексан	0,085	0,098170	379,99	114,23

Продолжение Таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6
21	2,5-Диметилгексан	0,103	0,004175	382,26	114,23
22	2,4-Диметилгексан	0,169	0,086130	382,58	114,23
23	3,3-Диметилгексан	0,071	0,137000	385,12	114,23
24	2,3-Диметилгексан	1,118	0,064810	388,76	114,23
25	2-Метил-3-этилпентан	0,016	0,103800	391,42	114,23
26	2-Метилгептан	0,383	0,103700	390,8	114,23
27	4-Метилгептан	2,261	0,116100	390,86	114,23
28	3-Метилгептан	0,470	0,057700	392,08	114,23
29	3-Этилгексан	0,108	0,036650	391,69	114,23
30	2,4-Диметилгептан	0,013	0,126400	406,05	128,26
31	2,6-Диметилгептан	2,007	0,146600	408,36	128,26
32	4-Метилоктан	0,040	0,082520	415,59	128,26
33	2-Метилоктан	0,045	0,081280	416,43	128,26
34	3-Метилоктан	1,074	0,079670	417,38	128,26
35	Циклопентан	0,029	0,028710	322,40	70,13
36	1-Метилциклопентан	0,269	0,082860	344,96	84,16
37	Циклогексан	1,029	0,008290	353,87	84,16
38	1,1-Диметилциклопентан	1,020	0,091740	361	98,19
39	1,3-Цис-диметилциклопентан	0,036	0,113500	363,92	98,19
40	1,3-Транс-диметилциклопентан	0,037	0,113500	364,88	98,19
41	1-Этилциклопентан	0,020	0,078750	376,62	98,19
42	1,2,4-Транс-триметилциклопентан	0,011	0,031600	389,88	112,22
43	1,2-Цис-диметилциклогексан	0,010	0,027630	363,92	98,19
44	Изобутен	0,005	0,267100	266,25	56,11
45	3-Метил-бутен-1	0,002	0,155500	293,21	70,13
46	Пентен-1	0,005	0,284100	303,11	70,13
47	2-Метил-бутен-1	0,013	0,423300	304,30	70,13
48	Транс-пентен-2	0,011	0,058040	309,49	70,13
49	Цис-пентен-2	0,007	0,058040	310,08	70,13
50	2-Метил-бутен-2	0,036	0,112800	311,71	70,13
51	4-Метил-пентен-1	0,003	0,180100	327,01	84,16
52	3-Метил-пентен-1	0,005	0,198900	327,33	84,16

Продолжение Таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6
53	2-Метил-пентен-1	0,023	0,469000	335,25	84,16
54	Транс-гексен-3	0,017	0,001728	340,24	84,16
55	Транс-гексен-2	0,020	0,064170	341,02	84,16
56	2-Метил-пентен-2	0,032	0,097950	340,45	84,16
57	3-Метил-транс-пентен-2	0,023	0,275900	343,60	84,16
58	Цис-гексен-2	0,010	0,068870	342,03	84,16
59	3-Метил-цис-пентен-2	0,033	0,271000	340,85	84,16
60	2,4-Диметил-пентен-1	0,007	0,333400	354,76	98,19
61	2-Метил-цис-гексен-3	0,011	0,156500	359,15	98,19
62	2-Метил-транс-гексен-3	0,005	0,156500	359,05	98,19
63	3-Метил-цис-гексен-3	0,022	0,140900	368,55	98,19
64	5-Метил-транс-гексен-2	0,010	0,345000	361,26	98,19
65	3-Метил-транс-гексен-3	0,014	0,142400	366,69	98,19
66	Цис-гептен-3	0,021	0,039400	368,90	98,19
67	2-Метил-гексен-2	0,061	0,062610	368,56	98,19
68	Транс-гептен-2	0,017	0,094660	371,10	98,19
69	3-Этил-пентен-2	0,012	0,338700	369,16	98,19
70	3-Этил-пентен-1	0,031	0,215500	357,26	98,19
71	Цис-гептен-2	0,025	0,220600	371,56	98,19
72	2-Метил-гептен-2	0,004	0,223500	395,75	112,21
73	Бензол	8,106	0,000427	353,24	78,11
74	Толуол	20,113	0,255000	383,78	92,14
75	Этилбензол	4,140	0,453300	409,35	106,17
76	м-Ксилол	1,559	0,285100	412,27	106,17
77	п-Ксилол	5,109	0,001501	411,51	106,17
78	о-Ксилол	6,356	0,445200	417,58	106,17
79	Изопропилбензол	0,382	0,338900	425,56	120,19
80	Пропилбензол	1,430	0,507900	432,39	120,19
81	1-Метил-3-этилбензол	3,730	0,346800	434,45	106,17

Продолжение Таблицы 4.2

1	2	3	4	5	6
82	1-Метил-2-этилбензол	2,671	0,346800	438,45	106,17
83	1,2,4-Триметилбензол	6,580	0,253600	442,53	120,19
84	Транс-гептен-2	0,017	0,094660	371,10	98,19
85	1,2,3-Триметилбензол	1,435	0,462700	449,27	120,19
86	1-Метил-4-изопропилбензол	0,100	0,127100	453,53	134,22
87	1,3-Диэтилбензол	0,400	0,248000	455,22	106,17
88	1-Метил-3-пропилбензол	0,591	0,347200	455,13	134,22
89	1,3-Диметил-5-этилбензол	0,657	0,151000	456,90	134,22
90	1,3-Диметил-4-этилбензол	0,717	0,151000	461,56	134,22
Сумма		100	-	-	-
Взвешенное среднее значение			0,183979	388,27	100,14

Таблица 4.3 – Характеристики легкого прямогонного бензина

№	Углеводородный состав легкого прямогонного бензина по данным ХМС	Конц., % масс.	Дипольный момент углеводорода по данным квантово химических расчетов, Дебай	Температура кипения, К	Мол. масса, г/моль
1	2	3	4	5	6
1	Изобутан	0,02	0,006000	261,43	58,12
2	Бутан	0,02	0,000010	272,65	58,12
3	Изопентан	0,19	0,046740	309,99	72,15
4	Пентан	0,06	0,035300	309,22	72,15
5	2-Метил-бутен-1	0,01	0,423300	304,30	70,13
6	2-Метил-бутен-2	0,03	0,112800	311,71	70,13
7	2,2-Диметилбутан	0,07	0,029830	322,88	86,18
8	2-Метилпентан	1,90	0,003296	333,41	86,18
9	3-Метилпентан	2,11	0,048550	336,42	86,18
10	Гексан	5,34	0,000010	341,88	86,18
11	2,2-Диметилпентан	1,67	0,036600	352,34	100,20

Продолжение Таблицы 4.3

1	2	3	4	5	6
12	2,4-Диметилпентан	2,68	0,091290	353,64	100,20
13	Метилциклопентан	1,87	0,082860	344,96	84,16
14	2,2,3-Триметилбутан	0,32	0,031710	354,03	100,20
15	3,3-Диметилпентан	3,96	0,035930	359,21	100,20
16	2-Метилгексан	24,61	0,043060	363,20	100,20
17	2,3-Диметилпентан	10,04	0,041620	362,93	100,20
18	3-Метилгексан	26,10	0,074590	365,00	100,20
19	3-Этилпентан	4,36	0,047210	366,62	100,20
20	1,3-Диметилциклопентан	0,64	0,113500	364,88	98,19
21	1,2-Диметилциклопентан	0,9	0,027630	363,92	98,19
22	Гептан	11,73	0,036400	371,58	100,20
23	1,3-Цис-диметилциклопентан	0,16	0,113500	363,92	98,19
24	Метилциклогексан	0,28	0,027630	374,08	98,19
25	Этилциклопентан	0,08	0,078750	376,62	98,19
26	Толуол	0,76	0,255000	383,78	92,14
27	о-Ксилол	0,09	0,445200	417,58	106,17
Сумма		100	-	-	-
Взвешенное среднее значение			0,051635	361,57	98,38

Таблица 4.4 – Характеристики бензина каталитического крекинга

№	Углеводородный состав бензина КК по данным ХМС	Конц., % масс.	Дипольный момент углеводорода по данным квантово-химических расчетов, Дебай	Температура кипения, К	Молекулярная масса, г/моль
1	2	3	4	5	6
1	Бутан	0,276	0,00001	272,65	58,12
2	Изопентан	26,461	0,04674	309,99	72,15
3	Пентан	3,848	0,0353	309,22	72,15
4	2,2-Диметилбутан	0,097	0,02983	322,88	86,18

Продолжение Таблицы 4.4

1	2	3	4	5	6
5	Циклопентан	1,014	0,02871	322,4	70,13
6	2,3-Диметилбутан	2,438	0,06554	331,13	86,18
7	2-Метилпентан	9,376	0,003296	333,41	86,18
8	3-Метилпентан	4,593	0,04855	336,42	86,18
9	Гексан	1,232	0,00001	341,88	86,18
10	Метилциклопентан	1,557	0,08286	344,96	84,16
11	2,4-Диметилпентан	0,507	0,09129	353,64	100,2
12	Бензол	0,831	0,000427	353,24	78,11
13	Циклогексан	0,036	0,00829	353,87	84,16
14	2-Метилгексан	0,068	0,04306	363,2	100,2
15	2,3-Диметилпентан	0,017	0,04162	362,93	100,2
16	3-Метилгексан	0,039	0,07459	365	100,2
17	Гептан	0,009	0,0364	371,58	100,2
18	Изобутен	1,005	0,2671	266,25	56,11
19	3-Метил-бутен-1	2,002	0,1555	293,21	70,13
20	Пентен-1	2,065	0,2841	303,11	70,13
21	2-Метил-бутен-1	2,741	0,4233	304,3	70,13
22	Пентен-2	11,314	0,05804	309,49	70,13
23	2-Метил-бутен-2	12,086	0,1128	311,71	70,13
24	4-Метил-пентен-1	0,086	0,1801	327,01	84,16
25	3-Метил-пентен-1	0,073	0,1989	327,33	84,16
26	2-Метил-пентен-1	0,678	0,469	335,25	84,16
27	Гексен-1	0,694	0,001728	340,24	84,16
28	Гексен-3	0,620	0,06417	341,02	84,16
29	2-Метил-пентен-2	0,632	0,09795	340,45	84,16
30	Гексен-2	0,210	0,06887	342,03	84,16
31	3-Метил-пентен-2	2,033	0,271	340,85	84,16
32	2,4-Диметил-пентен-1	0,607	0,3334	354,76	98,19
33	2-Метил-гексен-3	0,011	0,1565	359,15	98,19
34	3-Метил-гексен-3	0,722	0,1409	368,55	98,19
35	5-Метил-гексен-2	1,010	0,345	361,26	98,19

Продолжение Таблицы 4.4

1	2	3	4	5	6
36	5-Метил-гексен-3	1,014	0,1424	366,69	98,19
37	Гептен-3	0,421	0,0394	368,9	98,19
38	2-Метил-гексен-2	0,561	0,06261	368,56	98,19
39	Гептен-2	1,510	0,09466	371,1	98,19
40	3-Этил-пентен-2	0,312	0,3387	369,16	98,19
41	3-Этил-пентен-1	1,031	0,2155	357,26	98,19
42	Гептен-1	0,525	0,2206	371,56	98,19
43	2-Метил-гептен-2	1,004	0,2235	395,75	112,21
44	Толуол	0,018	0,255	383,78	92,14
45	м-Ксилол	0,010	0,2851	412,27	106,17
46	п-Ксилол	0,004	0,001501	411,51	106,17
47	о-Ксилол	0,007	0,4452	417,58	106,17
48	1-Метил-3-этилбензол	0,092	0,3468	434,45	106,17
49	1,2,4-Триметилбензол	0,054	0,2536	442,53	120,19
50	1,2,3-Триметилбензол	0,044	0,4627	449,27	120,19
51	Октан	0,005	0,00001	398,83	114,23
52	2,2,3-Триметилбутан	0,055	0,031710	354,03	100,20
53	2,2,4-Триметилпентан	0,015	0,127500	372,39	114,23
54	2,2-Диметилгексан	0,085	0,098170	379,99	114,23
55	2,5-Диметилгексан	0,103	0,004175	382,26	114,23
56	2,4-Диметилгексан	0,169	0,086130	382,58	114,23
57	3,3-Диметилгексан	0,065	0,137000	385,12	114,23
58	2,3-Диметилгексан	0,418	0,064810	388,76	114,23
59	2-Метил-3-этилпентан	0,026	0,103800	391,42	114,23
60	2-Метилгептан	0,352	0,103700	390,8	114,23
61	4-Метилгептан	0,462	0,116100	390,86	114,23
62	3-Метилгептан	0,542	0,057700	392,08	114,23
63	3-Этилгексан	0,108	0,036650	391,69	114,23
Сумма		100	-	-	-
Взвешенное среднее значение			0,092930	323,41	78,34

Таким образом, современное хроматографическое оборудование позво-

ляет достоверно определить состав бензиновых фракций. Применение пакета квантово-химических программ Gaussian позволяет провести расчет дипольного момента углеводородов с оптимизацией структуры молекулы. Хромато-масс-спектры легкого прямогонного бензина представлены в приложении 3.

4.1.2 Взаимосвязь дипольного момента с температурой кипения углеводородов бензиновых фракций

Для анализа особенностей распределения дипольного момента по углеводородным фракциям были рассчитаны средние значения дипольного момента в углеводородах ряда алканов, циклоалканов, алкенов и аренов (Таблицы 4.5-4.8).

Таблица 4.5 – Дипольные моменты углеводородов ряда алканов

Углеводороды ряда алканов	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, К	Дипольный момент, Дебай
1	2	3	4
Бутан	58	272,65	0,000010
Пентан	72	309,22	0,035300
Гексан	86	341,88	0,000010
Гептан	100	371,58	0,036400
Октан	114	398,83	0,000010
Изопентан	72	300,99	0,046740
2,2-Диметилбутан	86	322,88	0,029830
2,3-Диметилбутан	86	331,13	0,065540
2-Метилпентан	86	333,41	0,061190
3-Метилпентан	86	336,42	0,048550
2,2-Диметилпентан	100	352,34	0,036600

Продолжение Таблицы 4.5

1	2	3	4
2,4-Диметилпентан	100	353,64	0,091290
2,2,3-Триметилбутан	100	353,64	0,031710
3,3-Диметилпентан	100	353,64	0,035930
2-Метилгексан	100	363,20	0,043060
2,3-Диметилпентан	100	362,93	0,041620
3-Метилгексан	100	365,00	0,074590
3-Этилпентан	100	366,62	0,047210
2,2,4-Триметилпентан	114	372,39	0,127500
2,2-Диметилгексан	114	379,99	0,098170
2,5-Диметилгексан	114	382,26	0,004175
2,4-Диметилгептан	128	406,05	0,126400
2,6-диметилгептан	128	408,36	0,146600
4-Метилоктан	128	415,59	0,082520
2-Метилоктан	128	416,43	0,081280
3-Метилоктан	128	417,38	0,079670
Среднее значение			0,056612

Таблица 4.6 – Дипольные моменты углеводородов ряда циклоалканов

Углеводороды ряда циклоалканов	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, К	Дипольный момент, Дебай
Циклопентан	70	322,40	0,028710
Циклогексан	84	353,87	0,008290
1,1-Диметилциклопентан	98	361,00	0,091740
1,3-Цис-диметилциклопентан	98	363,92	0,113500
1,3-Транс-диметилциклопентан	98	364,88	0,113500
Среднее значение			0,071148

Таблица 4.7 – Дипольные моменты углеводородов ряда алкенов

Углеводороды ряда алкенов	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, К	Дипольный момент, Дебай
Пентен-1	70	303,11	0,284100
2-Метил-бутен-2	70	311,71	0,112800
4-Метил-пентен-1	84	327,01	0,180100
3-Метил-пентен-1	84	327,33	0,198900
2-Метил-пентен-1	84	335,25	0,469000
2-Метил-пентен-2	84	340,45	0,097950
2,4-Диметил-пентен-1	98	354,76	0,333400
2-Метил-гексен-2	98	368,56	0,062610
3-Этил-пентен-2	98	369,16	0,338700
3-Этил-пентен-1	98	357,26	0,215500
2-Метил-гептен-2	112	395,75	0,223500
Среднее значение			0,228778

Таблица 4.8 – Дипольные моменты углеводородов ряда аренов

Углеводороды ряда аренов	Молекулярная масса, г/моль	Температура кипения, К	Дипольный момент, Дебай
Бензол	78	353,24	0,000427
Толуол	92	383,78	0,255000
Этилбензол	106	409,35	0,453300
м-Ксилол	106	412,27	0,285100
п-Ксилол	106	411,51	0,001501
о-Ксилол	106	417,58	0,445200
Пропилбензол	120	432,39	0,507900
1,2,4-Триметилбензол	120	442,53	0,253600
1,2,3-Триметилбензол	120	449,27	0,462700
Среднее значение			0,296081

Получены средние значения дипольных моментов для алканов 0.056612 Дебай, для циклоалканов 0.071148 Дебай, для алкенов 0.228778 Дебай, для аренов 0.296081 Дебай. Исходя из полученных значений, можно сделать выводы, что наибольшим дипольным моментом будут характеризоваться фракции с максимальным содержанием алкенов и аренов, такие как, бензины процессов каталитического крекинга и каталитического риформинга, наименьшим дипольным моментом обладают фракции бензинов процессов изомеризации, прямогонные бензины. Установлена связь для значений дипольных моментов и температур кипения.

Взаимосвязь температур кипения и дипольных моментов углеводородов бензинов представлена на Рисунке 4.1.

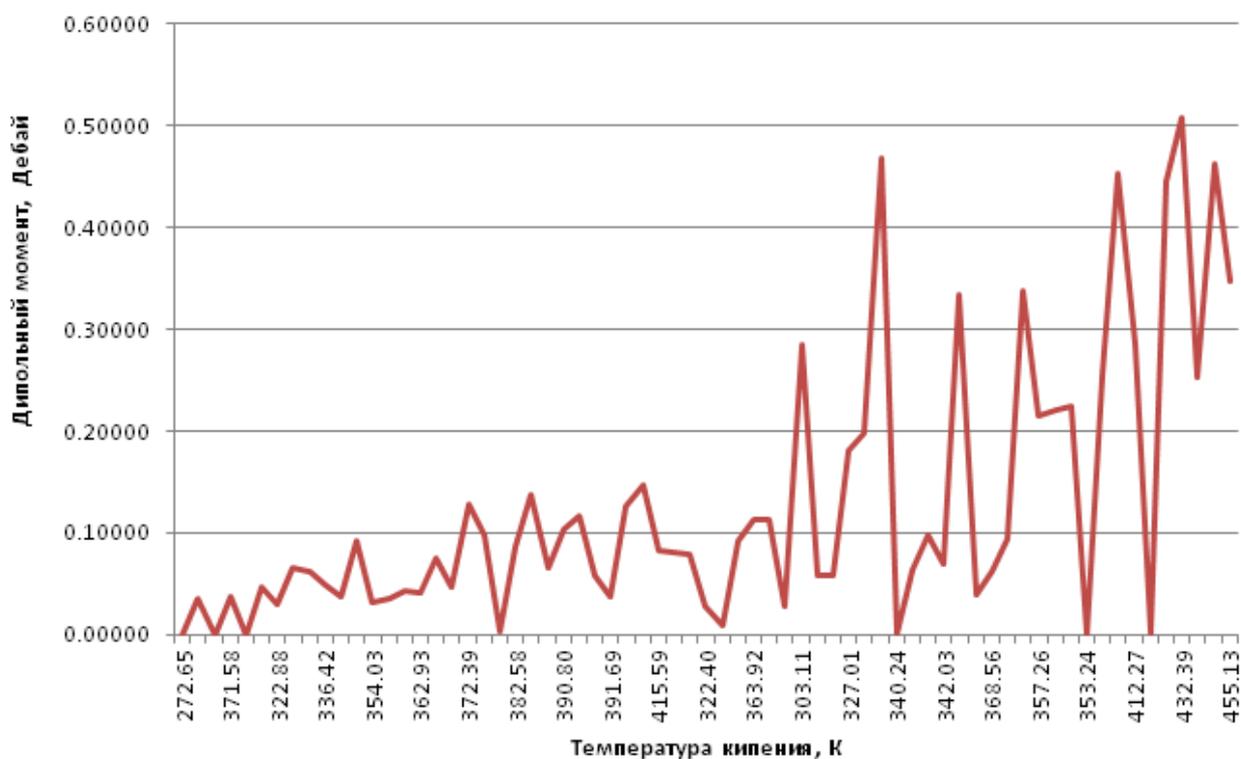


Рисунок 4.1 – Взаимосвязь температур кипения и дипольных моментов углеводородов бензиновых фракций

Из данных Рисунка 4.1 следует, что температура кипения увеличивается при увеличении дипольного момента, что полностью соответствует представлениям о вкладе диполь-дипольного взаимодействия в фазовые переходы жидкость-пар. Кроме того, из Рисунка 4.1 следует, что

вместе с тем наблюдается осцилляция температур кипения, которая свидетельствует о связи с синергией молекулы. В симметричных молекулах температура кипения связана не с диполь-дипольными, а другими видами Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий. Приведенные на Рисунке 4.1 результаты показывают, что соединения с высоким дипольным моментом могут находиться в высококипящих углеводородных фракциях моторных топлив.

4.1.3 Разработка методики определения октановых чисел неидеальных углеводородных смесей с учетом неаддитивности

Поскольку детонационные процессы связаны с энергией химического и ММВ в жидкой фазе углеводородной среды [83], которая указывает на роль процессов диполь-дипольного взаимодействия в радикальных цепных реакциях жидкофазного окисления на стадиях инициирования процесса, можно предположить, что учет диполь-дипольного взаимодействия в жидкофазных процессах окажется полезным при прогнозировании ЦЧ и ОЧ.

Как отмечалось ранее, недостатком метода QSPR является неприменимость к многокомпонентным углеводородным системам, в данной части работы предлагается провести оценку ОЧИ бензиновых фракций с использованием информации по их компонентному составу и отклонений от аддитивности [93].

В качестве основы для определения отклонения от аддитивности использована методика Иванчиной Э.Д., Смышляевой Ю.А. и др., учитывающая диполь-дипольное взаимодействие молекул, описанное в главе 1 [116].

В основе нашего подхода лежит сочетание анализа компонентного состава бензиновой фракции методом хроматографии или хромато-масс-спектрометрии, применение моделей QSPR для определения ОЧИ

компонентов, а также определение поправки на неаддитивность с учетом диполь-дипольного взаимодействия.

Алгоритм прогноза содержит следующие этапы:

1. Анализ химического компонентного состава бензиновой фракции методом хромато-масс-спектрометрии или хроматографии;
2. Расчет топологических дескрипторов (индекс Рандича, индекс 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.
6. Расчет поправки на неаддитивность октанового числа бензиновой фракции
7. Расчет октанового числа бензиновой фракции

Блок-схема алгоритма определения октановых чисел на Рисунке 4.2.

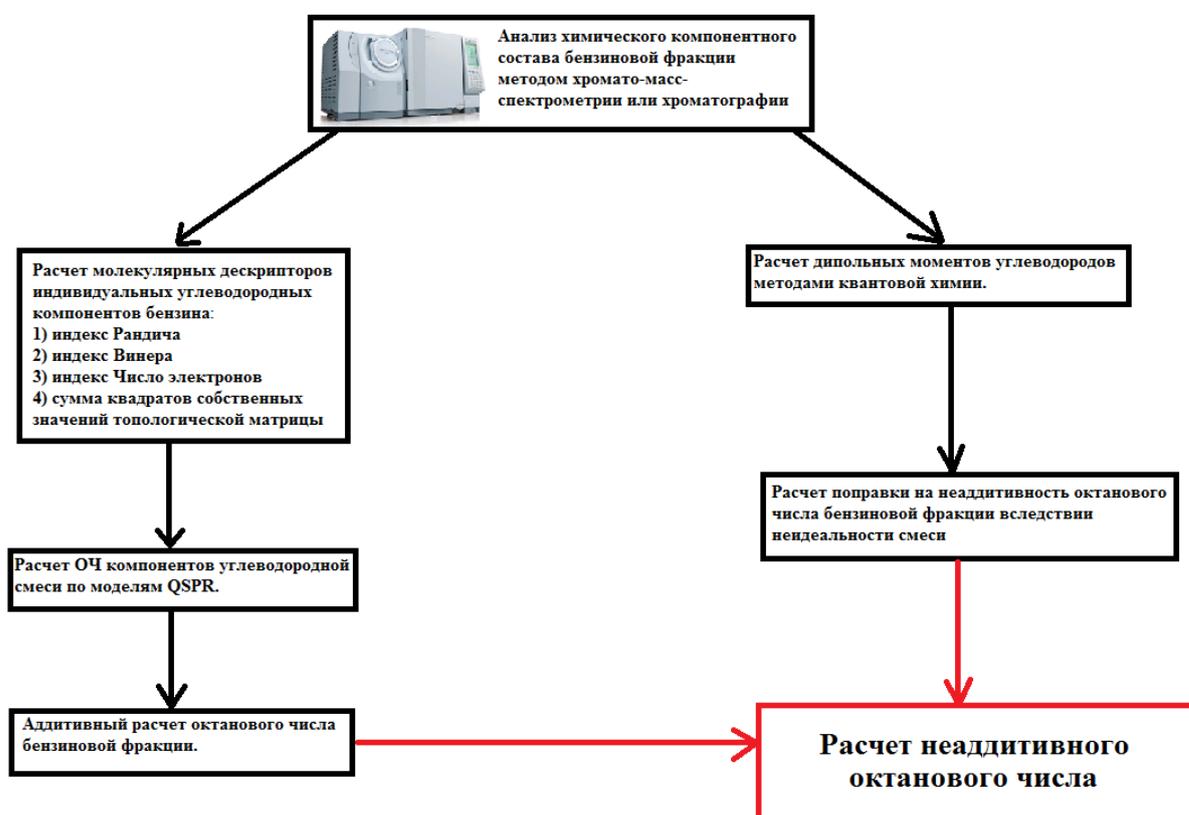


Рисунок 4.2 – Блок-схема алгоритма прогноза октановых чисел

Расчет поправки на неаддитивность производится по формулам, представленным в главе 1

4.1.4 Прогнозирование октановых чисел бензина процесса изомеризации

Согласно методике, произведен расчет неаддитивного ОЧИ бензина процесса изомеризации (Таблица 4.9).

Таблица 4.9 – Расчет ОЧИ бензина изомеризации

№	Углеводородный состав бензина изомеризации	ОЧИ по модели QSPR, ед	V_i , ед ^{1/2}	$(ОЧ \cdot C_i)/100$, ед
1	Изобутан	105,3	0,008367	0,768690
2	Бутан	91,3	0,000010	0,547800
3	Изопентан	93,5	0,078410	30,368800
4	Пентан	61,7	0,057740	9,588180
5	2,2-Диметилбутан	94,0	0,048060	34,140800
6	Циклопентан	102,3	0,046090	2,404050
7	2,3-Диметилбутан	105,0	0,113340	4,294500
8	2-Метилпентан	74,4	0,005170	4,709520
9	3-Метилпентан	73,2	0,081720	1,010160
10	Гексан	31,0	0,000010	0,046500
11	Метилциклопентан	96,0	0,146350	0,028800
Сумма октановых чисел				87,9078

Поправка на ММВ с учетом квантово-химических расчетов составляет 0,13 ед. Расчет методом QSPR по зависимостям, описанным ранее, дает значение аддитивного ОЧИ в смеси 87,91 ед. с учетом поправки имеем ОЧИ $ОЧ_{см} = 87,91 + 0,13 = 88,04$ ед., что согласуется с данными эксперимента определения исследовательским методом 88,50 ед., абсолютная погрешность составляет $\Delta_{абс} = 0,46$ ед.

4.1.5 Прогнозирование октановых чисел бензина процесса риформинга

Согласно методике, произведен расчет неаддитивного ОЧИ бензина процесса риформинга (Таблица 4.10).

Таблица 4.10 – Расчет ОЧИ бензина процесса риформинга

№	Углеводородный состав бензина процесса риформинга	ОЧИ по модели QSPR, ед	V_i , ед ^{1/2}	$(OЧ \cdot C_i)/100$, ед
1	2	3	4	5
1	Бутан	91,3	0,00001	0,05700
2	Пентан	61,7	0,05774	1,40182
3	Гексан	31,0	0,00001	0,65534
4	Гептан	0,0	0,05970	0,00000
5	Октан	20,0	0,00001	0,27740
6	Изопентан	93,5	0,07841	1,51564
7	2,2-Диметилбутан	94,0	0,04806	0,45308
8	2,3-Диметилбутан	105,0	0,11334	2,57460
9	2-Метилпентан	74,4	0,00517	1,57654
10	3-Метилпентан	73,2	0,08172	1,25632
11	2,2-Диметилпентан	88,7	0,06006	0,33842
12	2,4-Диметилпентан	83,8	0,16265	0,31090
13	2,2,3-Триметилбутан	115,4	0,05137	0,05561
14	3,3-Диметилпентан	86,6	0,05886	0,27972
15	2-Метилгексан	46,4	0,07170	1,44954
16	2,3-Диметилпентан	88,5	0,06909	0,72836
17	3-Метилгексан	55,0	0,13050	1,44210
18	3-Этилпентан	69,3	0,07927	0,18780
19	2,2,4-Триметил-пентан	100,0	0,23410	1,01500
20	2,2-Диметилгексан	76,6	0,17606	0,06579

Продолжение Таблицы 4.10

1	2	3	4	5
21	2,5-Диметилгексан	52,3	0,00564	0,05737
22	2,4-Диметилгексан	63,9	0,15265	0,11137
23	3,3-Диметилгексан	85,4	0,25317	0,06063
24	2,3-Диметилгексан	72,6	0,11196	0,88210
25	2-Метил-3-этилпентан	87,3	0,18709	0,01397
26	2-Метилгептан	23,8	0,18689	0,09115
27	4-Метилгептан	39,0	0,21138	0,88179
28	3-Метилгептан	27,7	0,09864	0,16450
29	3-Этилгексан	52,4	0,06015	0,05659
30	2,4-Диметилгептан	44,3	0,23190	0,00832
31	2,6-Диметилгептан	41,0	0,27257	0,82287
32	4-Метилоктан	22,3	0,14569	0,00892
33	2-Метилоктан	22,3	0,14331	0,01004
34	3-Метилоктан	22,3	0,14022	0,23950
35	Циклопентан	102,3	0,04609	0,02967
36	1-Метилциклопентан	96,0	0,14635	0,25824
37	Циклогексан	84,0	0,01190	0,86436
38	1,1-Диметилциклопентан	92,3	0,16352	0,94146
39	1,3-Цис-диметилциклопентан	79,9	0,20622	0,02876
40	1,3-Транс-диметилциклопентан	103,2	0,20622	0,03818
41	1-Этилциклопентан	61,2	0,13845	0,01224
42	1,2,4-Транс-триметилциклопентан	89,2	0,05117	0,00981
43	1,2-Цис-диметилциклогексан	80,9	0,04421	0,00809
44	Изобутен	106,3	0,52416	0,00532
45	3-Метил-бутен-1	98,7	0,29066	0,00195
46	Пентен-1	77,2	0,56063	0,00386
47	2-Метил-бутен-1	98,7	0,86584	0,01278

Продолжение Таблицы 4.10

1	2	3	4	5
48	Транс-пентен-2	87,8	0,09928	0,00966
49	Цис-пентен-2	87,8	0,09928	0,00615
50	2-Метил-бутен-2	100,6	0,20484	0,03503
51	4-Метил-пентен-1	95,7	0,34112	0,00287
52	3-Метил-пентен-1	97,2	0,38011	0,00480
53	2-Метил-пентен-1	95,5	0,96821	0,02167
54	Транс-гексен-3	93,5	0,00215	0,01598
55	Транс-гексен-2	92,8	0,11076	0,01854
56	2-Метил-пентен-2	95,7	0,17563	0,03062
57	3-Метил-транс-пентен-2	99,7	0,54301	0,02236
58	Цис-гексен-2	92,7	0,11963	0,00927
59	3-Метил-цис-пентен-2	97,2	0,53251	0,03208
60	2,4-Диметил-пентен-1	95,2	0,66746	0,00694
61	2-Метил-цис-гексен-3	97,9	0,29269	0,01077
62	2-Метил-транс-гексен-3	97,9	0,29269	0,00490
63	3-Метил-цис-гексен-3	97,0	0,26104	0,02116
64	5-Метил-транс-гексен-2	94,3	0,69281	0,00943
65	3-Метил-транс-гексен-3	96,2	0,26407	0,01347
66	Цис-гептен-3	90,0	0,06509	0,01890
67	2-Метил-гексен-2	92,0	0,10783	0,05612
68	Транс-гептен-2	73,4	0,16921	0,01248
69	3-Этил-пентен-2	97,5	0,67903	0,01170
70	3-Этил-пентен-1	95,3	0,41481	0,02964
71	Цис-гептен-2	73,4	0,42552	0,01835
72	2-Метил-гептен-2	83,0	0,43162	0,00319
73	Бензол	103,9	0,00047	8,18706

Продолжение Таблицы 4.10

1	2	3	4	5
74	Толуол	112,7	0,49833	20,53537
75	Этилбензол	112,1	0,93294	4,05306
76	м-Ксилол	143,8	0,56278	1,73049
77	п-Ксилол	147,2	0,00185	5,67099
78	о-Ксилол	112,6	0,91478	7,05516
79	Изопропилбензол	111,7	0,67947	0,25709
80	Пропилбензол	101,5	1,05606	1,45145
81	1-Метил-3-этилбензол	111,7	0,69675	3,79714
82	1-Метил-2-этилбензол	111,7	0,69675	2,71908
83	1,2,4-Триметилбензол	112,2	0,49535	9,73840
84	Транс-гептен-2	112,2	0,95404	1,69330
85	1,2,3-Триметилбензол	103,8	0,23330	0,10140
86	1-Метил-4-изопропилбензол	108,0	0,48344	0,41200
87	1,3-Диэтилбензол	106,3	0,69763	0,60164
88	1-Метил-3-пропилбензол	104,9	0,28150	0,67474
89	1,3-Диметил-5-этилбензол	104,9	0,28150	0,33686
90	1,3-Диметил-4-этилбензол	100,6	0,67445	0,39133
Сумма октановых чисел				91,1

Поправка на ММВ с учетом квантово-химических расчетов составляет 5,71 ед. Расчет методом QSPR по зависимостям, описанным ранее, дает значение аддитивного ОЧИ в смеси 91,1 ед. С учетом поправки имеем ОЧИ $ОЧ_{см} = 91,1 + 5,71 = 96,81$ ед., что согласуется с данными эксперимента определения исследовательским методом 97 ед., $\Delta_{абс} = 0,19$ ед.

4.1.6 Прогнозирование октановых чисел легкого прямогонного бензина

Согласно методике, произведен расчет неаддитивного ОЧИ легкого прямогонного бензина (Таблица 4.11).

Таблица 4.11 – Расчет ОЧИ легкого прямогонного бензина

№	Углеводородный состав легкого прямогонного бензина	ОЧИ по модели QSPR, ед	V_i , ед ^{1/2}	$(ОЧ \cdot C_i)/100$, ед
1	2	3	4	5
1	Изобутан	105,3	0,008367	0,02106
2	Бутан	91,3	0,000010	0,01826
3	Изопентан	93,5	0,078410	0,17765
4	Пентан	61,7	0,057740	0,03702
5	2-Метил-бутен-1	98,7	0,865842	0,00987
6	2-Метил-бутен-2	100,6	0,204837	0,03018
7	2,2-Диметилбутан	94,0	0,048060	0,06580
8	2-Метилпентан	74,4	0,005170	1,41360
9	3-Метилпентан	73,2	0,081720	1,54452
10	Гексан	31,0	0,000010	1,65540
11	2,2-Диметилпентан	88,7	0,060060	1,48129
12	2,4-Диметилпентан	83,8	0,162650	2,24584
13	Метилциклопентан	96,0	0,146350	1,79520
14	2,2,3-Триметилбутан	115,4	0,051368	0,36928
15	3,3-Диметилпентан	86,6	0,058863	3,42936
16	2-Метилгексан	46,4	0,071702	11,41904
17	2,3-Диметилпентан	88,5	0,069093	8,88540
18	3-Метилгексан	55,0	0,130501	14,35500
19	3-Этилпентан	69,3	0,079266	3,02148
20	1,3-Диметилциклопентан	103,2	0,206223	0,66048
21	1,2-Диметилциклопентан	92,3	0,044208	0,83070

Продолжение Таблицы 4.11

1	2	3	4	5
22	Гептан	0,0	0,059703	0,00000
23	1,3-Цис-диметилциклопентан	79,9	0,206223	0,12784
24	Метилциклогексан	80,9	0,044208	0,22652
25	Этилциклопентан	61,2	0,138454	0,04896
26	Толуол	112,7	0,498335	0,85652
27	о-Ксилол	112,6	0,914782	0,10404
Сумма октановых чисел				54,8303

Поправка на ММВ с учетом квантово-химических расчетов составляет 0,27 ед. Расчет методом QSPR по зависимостям, описанным ранее, дает значение аддитивного ОЧИ в смеси 54,83 ед. с учетом поправки имеем ОЧИ $O_{C_{см}} = 54,83 + 0,27 = 55,10$ ед., что согласуется с данными эксперимента определения исследовательским методом 56 ед., абсолютная погрешность составляет $\Delta_{абс} = 0,90$ ед.

4.1.7 Прогнозирование октановых чисел бензина каталитического крекинга

Согласно методике, произведен расчет неаддитивного ОЧИ бензина КК (Таблица 4.12).

Таблица 4.12 – Расчет ОЧИ бензина КК

№	Углеводородный состав бензина КК	ОЧИ по модели QSPR, ед	V_i , ед ^{1/2}	$(O_{C_i} \cdot C_i)/100$, ед
1	2	3	4	5
1	Бутан	91,3	0,00001	0,25199
2	Изопентан	93,5	0,07841	24,74104
3	Пентан	61,7	0,05774	2,37422
4	2,2-Диметилбутан	94	0,04806	0,09118
5	Циклопентан	102,3	0,04609	1,03732

Продолжение Таблицы 4.12

1	2	3	4	5
6	2,3-Диметилбутан	105	0,11334	2,55990
7	2-Метилпентан	74,4	0,00517	6,97574
8	3-Метилпентан	73,2	0,08172	3,36208
9	Гексан	31	0,00001	0,38192
10	Метилциклопентан	96	0,14635	1,49472
11	2,4-Диметилпентан	83,8	0,16265	0,42487
12	Бензол	103,9	0,00047	0,86341
13	Циклогексан	84	0,0119	0,03024
14	2-Метилгексан	46,4	0,0717	0,03155
15	2,3-Диметилпентан	88,5	0,06909	0,01505
16	3-Метилгексан	55	0,1305	0,02145
17	Гептан	0	0,0597	0,00000
18	Изобутен	106,3	0,52416	1,06832
19	3-Метил-бутен-1	98,7	0,29066	1,97597
20	Пентен-1	77,2	0,56063	1,59418
21	2-Метил-бутен-1	98,7	0,86584	2,70537
22	Пентен-2	87,8	0,09928	9,93369
23	2-Метил-бутен-2	100,6	0,20484	12,15852
24	4-Метил-пентен-1	95,7	0,34112	0,08230
25	3-Метил-пентен-1	97,2	0,38011	0,07096
26	2-Метил-пентен-1	95,5	0,96821	0,64749
27	Гексен-1	93,5	0,00215	0,64889
28	Гексен-3	92,8	0,11076	0,57536
29	2-Метил-пентен-2	95,7	0,17563	0,60482
30	Гексен-2	92,7	0,11963	0,19467
31	3-Метил-пентен-2	97,2	0,53251	1,97608
32	2,4-Диметил-пентен-1	95,2	0,66746	0,57786
33	2-Метил-гексен-3	97,9	0,29269	0,01077
34	3-Метил-гексен-3	97	0,26104	0,70034
35	5-Метил-гексен-2	94,3	0,69281	0,95243
36	5-Метил-гексен-3	96,2	0,26407	0,97547
37	Гептен-3	90	0,06509	0,37890

Продолжение Таблицы 4.12

1	2	3	4	5
38	2-Метил-гексен-2	92	0,10783	0,51612
39	Гептен-2	73,4	0,16921	1,10834
40	3-Этил-пентен-2	97,5	0,67903	0,30420
41	3-Этил-пентен-1	95,3	0,41481	0,98254
42	Гептен-1	73,4	0,42552	0,38535
43	2-Метил-гептен-2	83	0,43162	0,83332
44	Толуол	112,7	0,49833	0,02029
45	м-Ксилол	143,8	0,56278	0,01438
46	п-Ксилол	147,2	0,00185	0,00589
47	о-Ксилол	112,6	0,91478	0,00788
48	1-Метил-3-этилбензол	111,7	0,69675	0,10276
49	1,2,4-Триметилбензол	112,2	0,49535	0,06059
50	1,2,3-Триметилбензол	112,2	0,95404	0,04937
51	Октан	20	0,00001	0,00100
52	2,2,3-Триметилбутан	115,4	0,05137	0,06347
53	2,2,4-Триметилпентан	100,0	0,23410	0,01500
54	2,2-Диметилгексан	76,6	0,17606	0,06511
55	2,5-Диметилгексан	52,3	0,00564	0,05387
56	2,4-Диметилгексан	63,9	0,15265	0,10799
57	3,3-Диметилгексан	85,4	0,25317	0,05551
58	2,3-Диметилгексан	72,6	0,11196	0,30347
59	2-Метил-3-этилпентан	87,3	0,18709	0,02270
60	2-Метилгептан	23,8	0,18689	0,08378
61	4-Метилгептан	39,0	0,21138	0,18018
62	3-Метилгептан	27,7	0,09864	0,15013
63	3-Этилгексан	52,4	0,06015	0,05659
Сумма октановых чисел				88,03887

Поправка на ММВ с учетом квантово-химических расчетов составляет 0,86 ед. Расчет методом QSPR по зависимостям, описанным ранее, дает

значение аддитивного ОЧИ в смеси 88,04 ед. с учетом поправки имеем ОЧИ $ОЧ_{см} = 88,04 + 0,86 = 88,90$ ед., что согласуется с данными эксперимента определения исследовательским методом 89 ед., абсолютная погрешность составляет $\Delta_{абс} = 0,10$ ед.

4.2 Место методик контроля на НПЗ топливного и нефтехимического профиля

Наиболее точным методом определения ОЧ остается определение на установке УИТ-85, но данный метод требует значительных затрат времени, в связи с чем невозможно оперативное определение ОЧ технологического потока для последующей корректировки. Для оценки ОЧ предложена технологическая рекомендация, основанная на применении поточного хроматографа для периодического определения состава смеси в реальном времени, с последующим определением ОЧ методом QSPR (Рисунок 4.3).

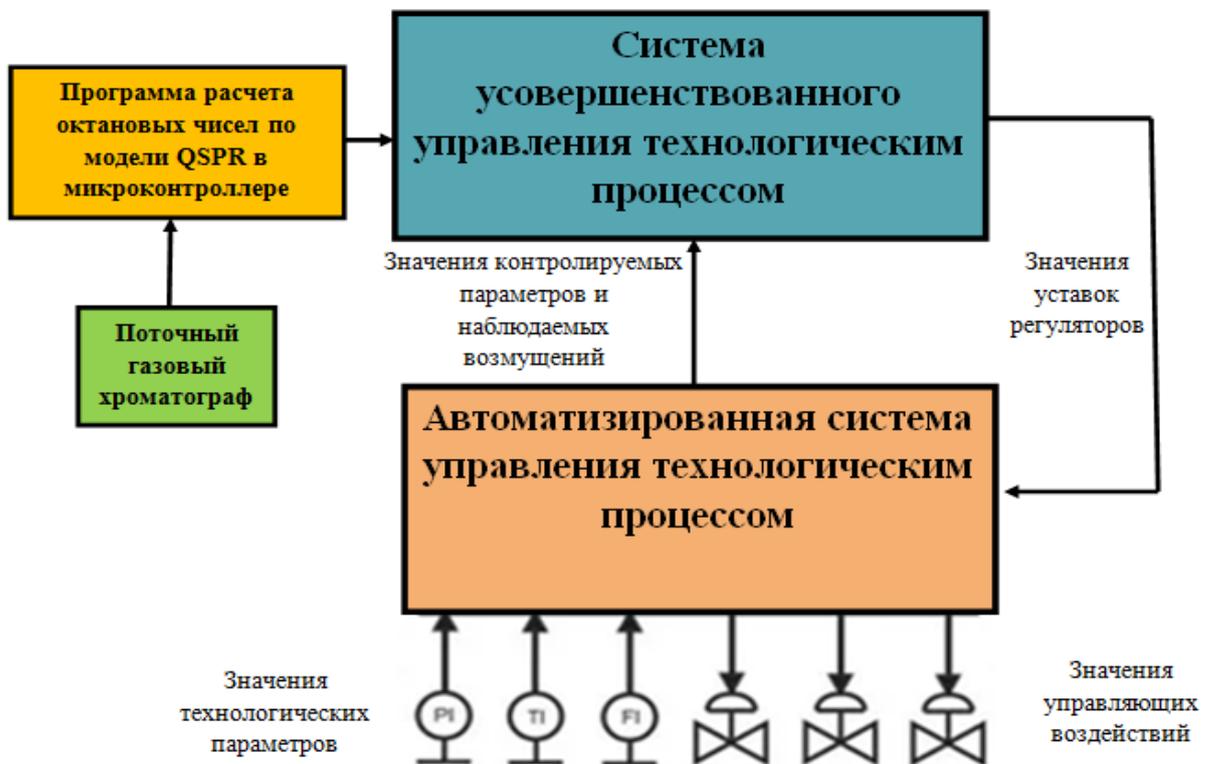
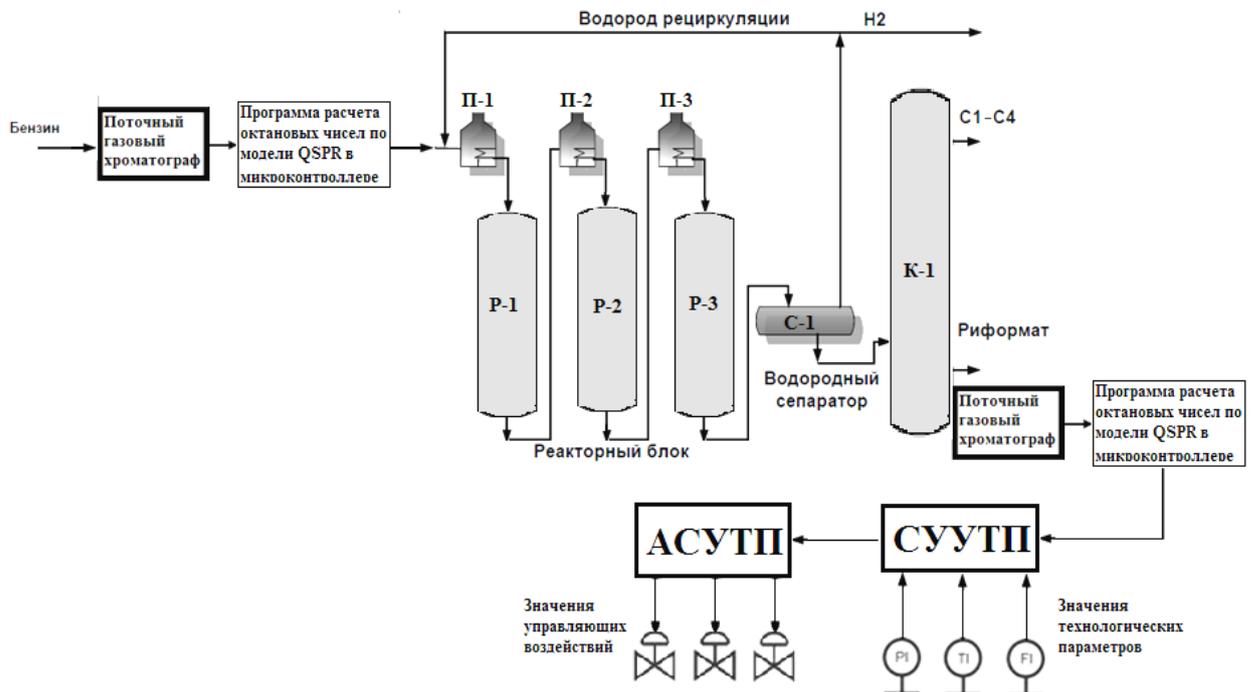


Рисунок 4.3 – Схема автоматизации установки с применением поточного анализа ОЧ

При помощи данной схемы возможно контролировать ОЧИ на большинстве технологических установок производства бензинов.

4.2.1 Особенности контроля октановых чисел в технологических потоках установок каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга

Определение ОЧ технологического потока является актуальной задачей для установок каталитического риформинга. Определив ОЧ на потоке риформата, возможно внесение корректировок в технологический режим установки, которые позволят приблизить ОЧ продукции к верхнему порогу качества при сохранении количественного выхода продукции. Наглядно схема управления на технологической установке представлена на Рисунке 4.4.



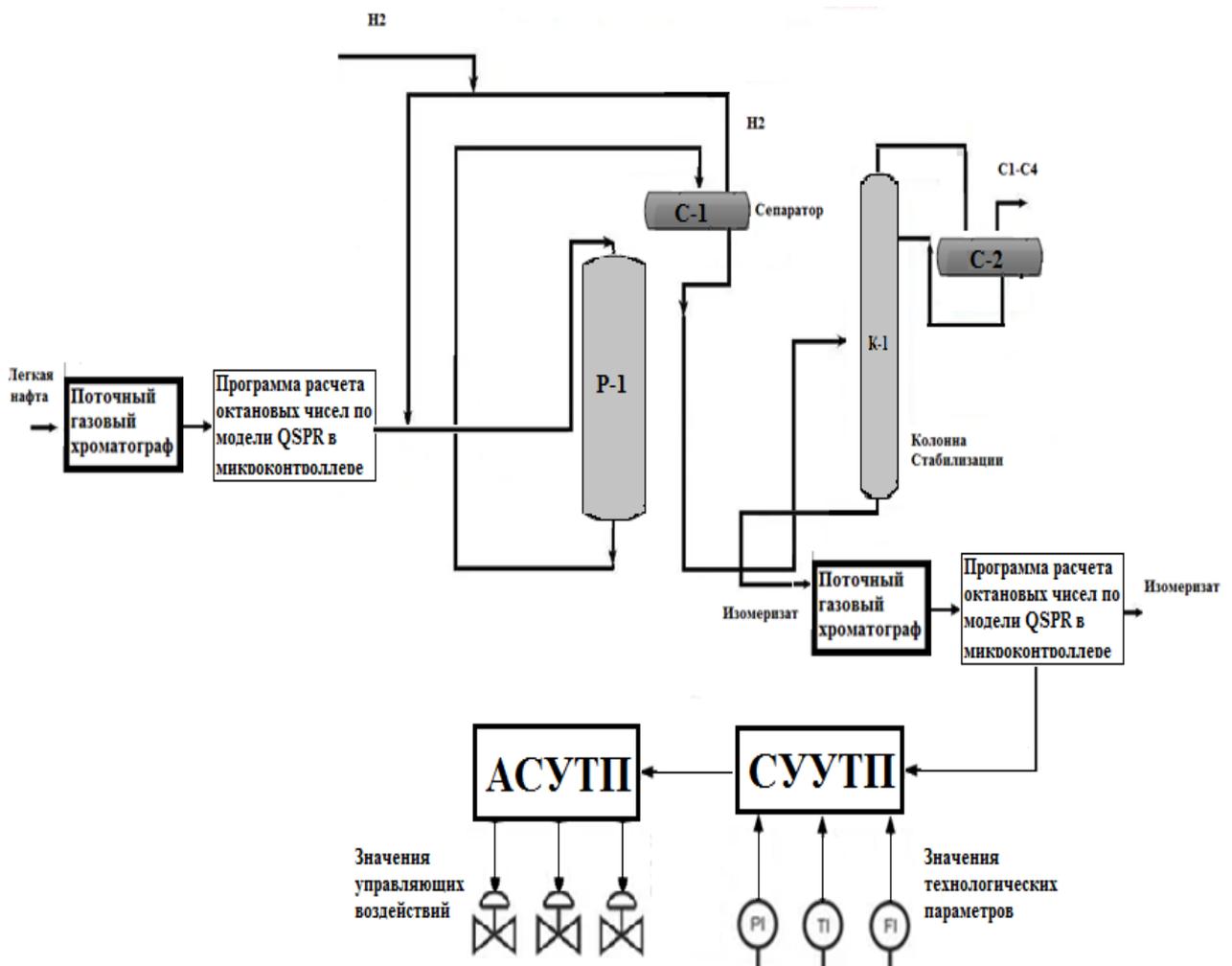
СУУТП – система усовершенствованного управления технологическими процессами; АСУТП – автоматизированная система управления технологическими процессами

Рисунок 4.4 – Схема контроля ОЧИ технологического потока риформата

На установке изомеризации возможно получать изомеризат с различным диапазоном ОЧ. На получаемое ОЧ большое влияние оказывает применяемое сырье и технологический режим установки. В базовом варианте определение ОЧ потока изомеризата проводится раз в смену, что является недостаточным для получения продукта заданного качества.

При применении поточного анализатора качество ОЧ определяется с периодичностью до нескольких раз в час, что позволяет непрерывно корректировать технологический режим с целью получения оптимальных ОЧ.

Предлагаемая схема контроля технологических потоков для установки изомеризации представлена на Рисунке 4.5.

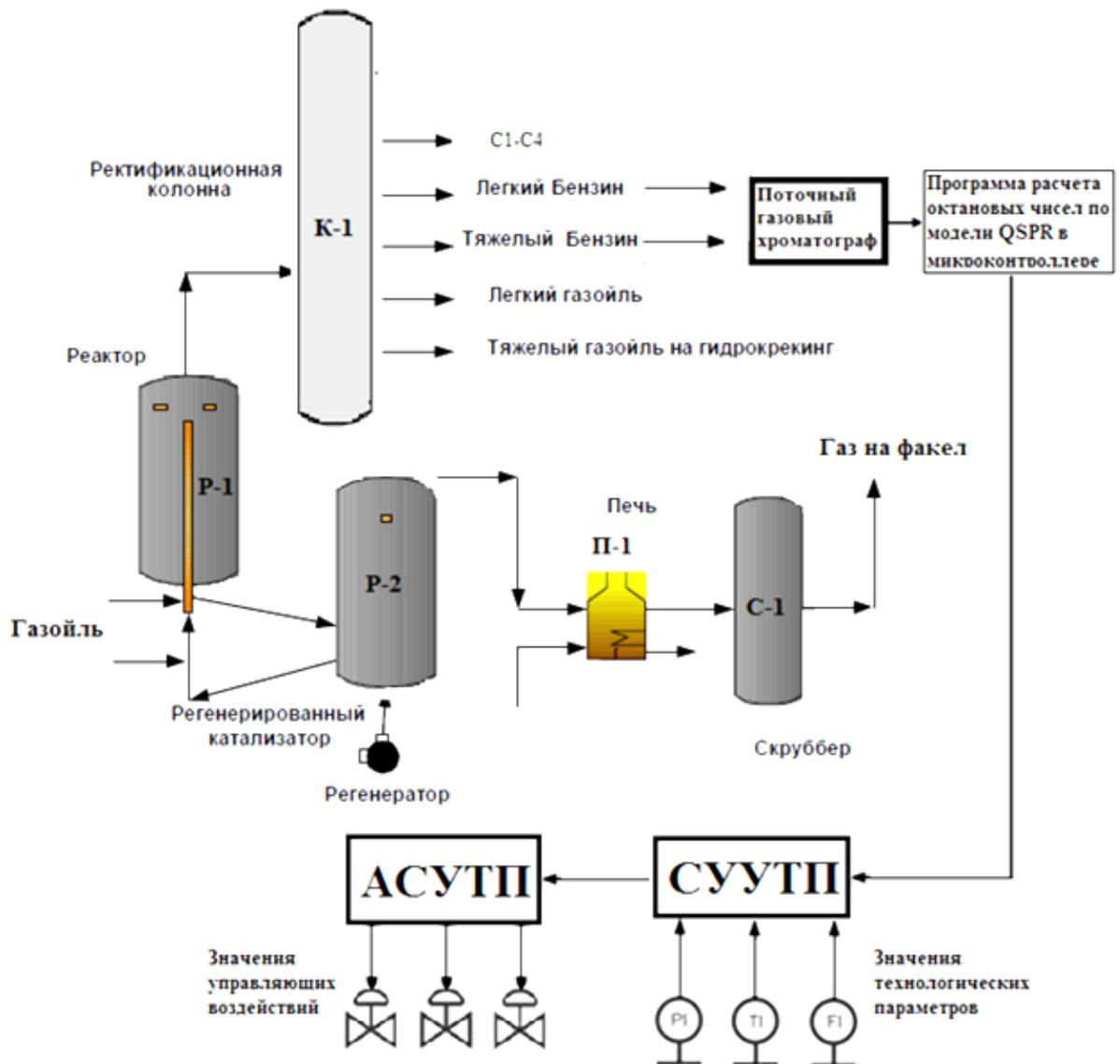


СУУТП – система усовершенствованного управления технологическими процессами, АСУТП – автоматизированная система управления технологическими процессами

Рисунок 4.5 – Схема контроля ОЧИ технологического потока изомеризата

Для установки каталитического крекинга характерен невысокий разброс ОЧ бензина, но применение поточных анализаторов позволяет соблюдать баланс между ОЧ легкого и тяжелого бензина для достижения наибольшего эффекта при компаундировании.

Предлагаемая схема для установки каталитического крекинга представлена на Рисунке 4.6.



СУУТП – система усовершенствованного управления технологическими процессами, АСУТП – автоматизированная система управления технологическими процессами

Рисунок 4.6 – Схема контроля ОЧИ технологического потока для установки каталитического крекинга

Таким образом, применение поточных анализаторов для прогноза и контроля ОЧИ на технологических потоках установок риформинга, изомеризации и каткрекинга является актуальной задачей, однако, для монтажа такой системы необходимо предварительно оснастить установку поточным хроматографом и/или масс-спектрометром.

4.2.2 Современные поточные анализаторы для контроля качества моторных топлив

Для контроля состава бензиновых фракций могут быть использованы поточные хроматографы в сочетании с масс-спектрометрами и другими детекторами. Эти устройства непрерывно совершенствуются.

На предприятиях НПЗ Европы и США широко применяются современные коррелятивные поточные анализаторы, разработанные фирмами Hamilton Sundstrand Co., Applied Industrial Technologies, Siemens, АВВ, Modcon systems ltd за последние 10 лет полностью контролируют технологические потоки и позволяют оператору проводить корректировку технологического режима в реальном времени. Также появляется возможность управлять процессом с минимальными потерями, а при изменении параметров сырья — проводить оптимизацию. Использование поточных анализаторов на сырьевых и продуктовых потоках позволяет внедрить систему усовершенствованного управления технологическим процессом, которая дает возможность выполнить многопараметрическую оптимизацию процесса с целью достижения максимальных экономических эффектов.

Применение поточных анализаторов позволяет улучшить качество продукции на установках каталитического крекинга, каталитического риформинга, изомеризации, алкилирования и при компаундировании товарных бензинов.

Поточный хроматограф представляет собой стационарный промышленный прибор, который включает в себя станцию управления (промышленный компьютер), электронные блоки управления, блок контроля газовых потоков (вторичная система пробоподготовки), устройство дозирования пробы и аналитический блок, состоящий из блока термостата с детекторами (до двух детекторов) и хроматографическими колонками (до восьми колонок). Конфигурация комплекса (тип и количество используемых детекторов и хроматографических колонок) зависит от номенклатуры определяемых компонентов.

С появлением микроконтроллеров и новой аналитической химии появилась возможность использовать сложные математические модели ФХС продуктов в реальном времени. Для определения состава продуктов и сырья на технологическом потоке применяются поточные газовые хроматографы.

Рассмотрим представленные на рынке марки поточных анализаторов:

1. Поточный газовый хроматограф компании Hamilton Sundstrand Co. (США) модели FXi-2 серии 5 (Рисунок 4.7). Поточный газовый хроматограф оснащен детекторами теплопроводности (ДТП), пламенно-ионизационным (FID), пламеннофотометрическим (FPD), гелий-ионизационным (HID) детекторами.



Рисунок 4.7 – Поточный газовый хроматограф FXi-2 серии 5

2. Поточный масс-спектрометр компании Applied Industrial Technologies (США) модели MGA iSCAN (Рисунок 4.8). Измеряемые параметры: компонентный состав газовых потоков

- Диапазон атомных масс: 2 ...200 а.е.м.;
- Кол-во определяемых компонентов: до 40;
- Кол-во измеряемых потоков: до 100;
- Диапазон измерения: от 20 ppm до 100% (от 20 ppb до 100% с дополнительным множителем электронов);
- Точность: $\pm 1\%$ от шкалы;
- Время цикла измерений: непрерывно



Рисунок 4.8 – Поточный масс-спектрометр MGA iSCAN

3. Поточный газовый хроматограф компании Siemens (Германия) модели Maxum edition II (Рисунок 4.9). Имеет очень широкий спектр применения, поскольку в нем могут комбинироваться пламенный ионизационный детектор (FID), детектор теплопроводности (WLD), пламенный фотометрический детектор (FPD), детектор захвата электронов (ECD), гелиевый ионизационный детектор (HID), электролитический детектор проводимости (ELCD), а также многие другие мультidetекторы.



Рисунок 4.9 – Поточный газовый хроматограф Siemens Maxum edition II

4. Газовые хроматографы – компании АВВ (Швеция/Швейцария) моделей PGC2000 / PGC2003, PGC5000 (Рисунок 4.10). АВВ выпустила и продала первый on-line промышленный газовый хроматограф в 1957 году. В настоящее время АВВ представила промышленный газовый хроматограф серии PGC2000.

Прибор оснащен следующими видами детекторов: пламенный ионизационный детектор (FID), пламенный фотометрический детектор (FPD), детектор захвата электронов (ECD), детектор теплопроводности (TCD). Конструкция включает два сигнала детектора в любой комбинации - TCD/FID, TCD/FPD, FID/FID, и т.д.



Рисунок 4.10 – Варианты исполнения поточных газовых хроматографов – АBB PGC2000 / PGC2003, PGC5000

5. Система поточного анализа нефтепродуктов компании Modcon systems ltd (Израиль) модели 3000 и Veacon 3100 (Рисунок 4.11). Представляет собой анализатор для контроля технологических процессов, основанный на ИК-спектроскопии в ближнем ИК-диапазоне. Отличается большим количеством определяемых свойств, таких как ОЧ, фракционный состав, вязкость, % ароматических соединений, точка росы, плотность, % непредельных соединений, точка потери текучести, давление насыщенных паров, температура вспышки, % мета-, пара- и ортоксилола, % бензола, ЦЧ, % парафинов, % оксигенатов.



Рисунок 4.11 – Система поточного анализа нефтепродуктов компании Modcon systems ltd (Израиль) модели 3000 и Veacon 3100

Недостатком метода ИК-спектроскопии является невысокая точность определяемых свойств.

Возможным решением данной проблемы является применение поточных хроматографов и масс-спектрометров в комбинации с моделями «структура-свойство» QSPR, на основе которых возможно определение широкого спектра показателей качества с высокой точностью определения.

Таким образом, методы прогнозирования качества материальных потоков сырья и продукции в реальном времени занимает важную нишу в современном управлении технологическими процессами и позволяют

получать продукцию высокого качества, соответствующую мировым стандартам.

4.2.3 Техничко-экономические преимущества использования методики поточного анализа октановых чисел

Принятые в настоящее время стандарты по производству бензинов приводят к необходимости выпуска высокооктановых моторных топлив, для чего на большинстве современных нефтеперерабатывающих заводов внедряются автоматизированные системы управления технологическими процессами (АСУТП) и системы усовершенствованного управления технологическими процессами (СУУТП) с использованием поточных и виртуальных анализаторов качества.

На современных предприятиях основным методом анализа является аналитический контроль в лабораториях, что имеет ряд недостатков:

1. Отсутствие непрерывности определения характеристик;
2. Сложность контроля и стандартизации отбора проб;
3. Временная задержка определения характеристик из-за необходимости транспортировки пробы, загруженности лаборатории, необходимости длительной подготовки лабораторного оборудования, задержки в передаче информации из лаборатории на производство;
4. Изменение характеристик пробы во время доставки, вследствие неоднородности, погодных воздействий, испарения легких фракций, неправильной подготовки к анализу;
5. Невозможность применения лабораторных анализов для управления процессом в реальном времени;

Для устранения недостатков предлагается применение поточных анализаторов качества. Экономическая эффективность применения поточных анализаторов в системах автоматизированного управления определяется возможностью решения следующих задач:

1. Получение продукции высокого качества, соответствие заданным требованиям;
2. Уменьшение потерь от нештатных ситуаций, изменений характеристик процесса и работы оборудования;
3. Уменьшение потерь продукта и количества некондиционного/малоценного продукта и соответствующих потерь за счет непрерывного контроля качества сырья и продукта;
4. Оптимизация параметров технологического процесса в реальном времени;
5. Оптимальное соответствие продукта требованиям рынка;
6. Способность выбора оптимального технологического режима процесса;
7. Увеличение безопасности работы за счет расширения информации о характеристиках процесса;
8. Оптимизация процессов энергосбережения.

Более наглядно преимущества поточного анализатора представлены в Таблице 4.13.

Опыт использования современных систем управления технологическими процессами показывает, что измерения характеристик при контроле технологических процессов оптимально производить при помощи непрерывно действующих поточных анализаторов качества.

1. Периодический лабораторный контроль остается необходим для проведения калибровок математических моделей, потокового оборудования и периодического подтверждения результатов измерений.
2. Большое значение имеет соответствие международнопризнанным лабораторным методам измерений.
3. Для поточных анализаторов, применяемых в системах управления технологическим процессом, как правило, требуется не высокая

абсолютная точность, а высокая воспроизводимость результатов измерений.

4. Поточные анализаторы увеличивают точность определения характеристик качества за счет сокращения ошибок и погрешностей при лабораторных измерениях. Они позволяют компенсировать систематические и случайные ошибки в измерениях, носящие статистический характер.

Таблица 4.13 – Сравнение способов определения качества

Показатель	Лабораторный анализ	Поточный анализатор
Точность полученных данных	средняя	высокая
Задержка по времени	значительная	отсутствует
Частота проведения анализа	низкая	высокая
Необходимость калибровки	отсутствует	есть

Оценка эффективности применения поточных анализаторов качества, внедренных в последнее время, позволяет судить о необходимости разработки комплексного подхода к реализации проектов на предприятиях.

В настоящий момент в Российской Федерации не существует государственных стандартов и рекомендаций по применению поточных анализаторов (в США имеются рекомендации API 551 и API 555). В связи с этим реализация определения октановых чисел и других характеристик на технологических потоках имеет индивидуальный характер на каждом предприятии. Кроме того, недостаточно изучены вопросы разработки программного обеспечения для хроматографических поточных анализаторов качества, которые активно применяются в качестве средств оперативного контроля на установках каталитического риформинга, изомеризации, а также станциях смешения бензинов и др. Поэтому понимание технологических

возможностей хроматографических анализаторов качества в настоящее время приобрело особую актуальность.

Исходя из планов перспективного развития предприятий переработки нефти, можно сделать прогноз, что в следующие 10-15 лет в Российской Федерации будет проведен переход на перспективные технологии углубленной переработки нефти и попутного нефтяного газа. Важную роль в данных технологиях будут играть системы усовершенствованного управления технологическими процессами и поточные анализаторы качества.

Выводы к главе 4

1. Впервые для прогноза характеристик детонации моторных топлив предложено объединить аналитические методы определения компонентного состава с методом QSPR.

2. Предложены технологические рекомендации по автоматизированному контролю ОЧ в потоках сырья и продуктов процессов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга.

3. Показано, что процесс поточного контроля можно осуществить с помощью известной на мировом рынке хроматографической техники, в частности моделей 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 / PGC2003, PGC5000, Modcon systems ltd (Израиль) модели 3000 и Beacon 3100.

ГЛАВА 5 АПРОБАЦИЯ МОДЕЛИ ДЛЯ ЦЕТАНОВЫХ ЧИСЕЛ И РЯДА ФХС УГЛЕВОДОРОДОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

5.1 Апробация моделей для цетановых чисел углеводородов

Задачей данной части работы является разработка адекватных многофакторных QSPR моделей прогнозирования ЦЧ для различных углеводородов.

Обозначим: cet – ЦЧ и представим полуэмпирическую модель QSPR в виде функции для прогноза цетановых чисел алканов (5.1) [136]:

$$cet = a_0 + a_1 \frac{1}{L} + a_2 W + a_3 R + a_4 L + a_5 \frac{W}{R} + a_6 \frac{WL}{R} + a_7 \cdot \frac{W}{L} + a_8 R^2 \quad (5.1)$$

где cet – ЦЧ

R – индекс Рандича (1.3)

W – индекс Винера (1.2)

L - сумма квадратов собственных значений топологической матрицы (1.18)

a_i ($i = 0, \dots, 8$) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов.

В Таблице 5.1 приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и соответствующие значения коэффициентов модели (5.1).

Таблица 5.1 – Коэффициенты модели (5.1)

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
ЦЧ, ед	49,85	-1613,2	394,27	-44,83	-426,61	11,38	1672,71	1136,9	12,50

Для циклоалканов и аренов модель QSPR имеет вид (5.2) [137]:

$$cet = a_0 + a_1 W + a_2 L + a_3 N + a_4 W^2 + a_5 L^2 \quad (5.2)$$

где cet – ЦЧ,

W – индекс Винера (1.2),

L - сумма квадратов собственных значений топологической матрицы (1.18),

N - число электронов (2.3),

a_i , ($i=0, \dots, 8$) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов.

В Таблице 5.2 приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и значения коэффициентов модели (5.2).

Таблица 5.2– Коэффициенты модели (5.2)

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
ЦЧ циклоалканов, ед	-59,87	0,78	35,44	-5,70	-0,00029	-0,62
ЦЧ аренов, ед	-124,3	-0,26045	14,87	0,71	0,0031	-0,56

В приложении 4 приведены соответствующие индекс Рандича (R), индекс Винера (W) и сумма квадратов собственных значений МГ (L) для исследуемых алканов, циклоалканов, аренов. Информация по ЦЧ выбиралась из баз данных. Отбор углеводородов в базовую и тестовую выборки проводился в соответствии с принципом химического подобия.

В приложении 4 приведено сравнение справочных и расчетных значений ЦЧ алканов для ряда алканов, циклоалканов и аренов, а также абсолютная и относительная погрешность для базового ряда углеводородов.

Для того, чтобы определить, с какой степенью точности регрессионные уравнения (5.1, 5.2) аппроксимируют исходные данные, нами были вычислены коэффициенты детерминации $r^2 = 0.966$ для алканов, $r^2 = 0.916$ для циклоалканов, $r^2 = 0.929$ для аренов. Поскольку $r^2 \geq 0.8$, можно утверждать, что модель в целом адекватно позволяет прогнозировать ЦЧ. Для характеристики качества модели QSPR был вычислен коэффициент множественной корреляции $r = 0.983$ для алканов, $r = 0.957$ для циклоалканов, $r = 0.964$ для аренов, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их ЦЧ.

Для оценки статистической достоверности модели QSPR использовали корреляционную поправку (среднеквадратическую ошибку коэффициента корреляции) (2.12):

В нашем случае $n = 27$, $r = 0.983$, получаем

$$S_r = 0.0066 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0,983}{0,0066} \right| = 148,94 \text{ для алканов, } n = 19, r = 0.957,$$

$$S_r = 0.020 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.957}{0.020} \right| = 47.85 \text{ для циклоалканов, } n = 19, r = 0.964,$$

$$S_r = 0.017 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.964}{0.017} \right| = 56.71 \text{ для аренов.}$$

Следовательно, связь нельзя считать случайной, и линия регрессии проходит через центр облака исходных точек.

Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений, об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии (2.13).

В нашем случае $S_{regression} = 3.64$ ед. для алканов, $S_{regression} = 1,37$ ед. для циклоалканов, $S_{regression} = 0,37$ ед. для аренов.

Небольшое значение стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенных моделей (5.1, 5.2).

Прогноз цетановых чисел для алканов, не входящих в базовый ряд представлен контрольной выборкой в Таблице 5.3.

Из таблицы 5.3 следует, что абсолютные ошибки для контрольной выборки находятся в интервале $0.19 \leq \Delta_{абс} \leq 3.26$ ед, относительные – в интервале $0.28 \leq \varepsilon \leq 3.96$ %.

Это означает, что модель (5.1) позволяет осуществлять прогноз ЦЧ углеводородов ряда алканов, входящих в состав дизельных фракций нефти.

Таблица 5.3 – Сравнение справочных и расчетных значений ЦЧ для алканов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Вещество	Формула	ЦЧ (спр.), ед.	ЦЧ (расч), ед.	Δ_{abs} , ед.	ε , %
3-Этилдекан	$C_{12}H_{26}$	47,00	48,13	1,13	2,40
4-Пропилдекан	$C_{13}H_{28}$	39,50	37,93	1,57	3,96
7-Бутилтридекан	$C_{17}H_{36}$	70,00	69,57	0,43	0,62
9-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	66,00	66,19	0,19	0,28
2,4-Диметилпентан	C_7H_{16}	29,00	27,92	1,08	3,73
Додекан	$C_{12}H_{26}$	87,60	84,34	3,26	3,73
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	90,00	92,78	2,78	3,09
2,6-Диметилгептан	C_9H_{20}	32,60	33,30	0,70	2,14
Среднее значение				1,39	2,49

где Δ_{abs} – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Прогноз цетановых чисел для циклоалканов, не входящих в базовый ряд, представлен в Таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Сравнение справочных и расчетных значений ЦЧ для замещенных циклоалканов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Вещество	Формула	ЦЧ (спр.), ед.	ЦЧ (расч), ед.	Δ_{abs} , ед.	ε , %
Циклопропан	C_3H_6	5,0	5,2	0,2	4,0
1,1,2-Триметилциклопропан	C_6H_{12}	13,0	12,8	0,2	1,5
1-Цис-3-транс-5-триметилциклогексан	C_9H_{18}	23,0	21,7	1,3	5,7
1-Транс-3-диметил-циклогексан	C_8H_{16}	24,0	25,1	1,1	4,6
1-Транс-2-диметилциклопропан	C_5H_{10}	14,0	13,7	0,3	2,1
1-Цис-4-диметилциклогексан	C_8H_{16}	23,0	23,9	0,9	3,9
Циклопентан	C_5H_{10}	26,0	24,3	1,7	6,5
Среднее значение				0,81	4,04

где Δ_{abs} – абсолютная погрешность, ед. ε – относительная погрешность, %

Из Таблицы 5.4 следует, что абсолютные ошибки для тестовой выборки находятся в интервале $0.2 \leq \Delta_{абс} \leq 1.7$ ед, относительные – в интервале $2,1\% \leq \varepsilon \leq 6,5\%$. Это означает, что модель (5.2) позволяет осуществлять прогноз ЦЧ углеводородов ряда циклоалканов, входящих в состав дизельных фракций нефти.

Прогноз цетановых чисел для аренов, не входящих в базовый ряд, представлен в Таблице 5.5.

Таблица 5.5 – Сравнение справочных и расчетных значений ЦЧ для замещенных аренов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Вещество	Формула	ЦЧ (спр.), ед.	ЦЧ (расч), ед.	$\Delta_{абс}$, ед.	ε , %
1-Метил-2-изопропилбензол	$C_{10}H_{14}$	7,0	6,7	0,3	4,3
1-Метил-2-пропилбензол	$C_{10}H_{14}$	8,0	7,7	0,3	3,8
1-Метил-4-изопропилбензол	$C_{10}H_{14}$	6,0	5,7	0,3	5,0
1-Метил-4-пропилбензол	$C_{10}H_{14}$	7,0	6,6	0,4	5,7
1,2-Диметил-3-этилбензол	$C_{10}H_{14}$	7,0	6,7	0,3	4,3
Среднее значение				0,32	4,62

где $\Delta_{абс}$ – абсолютная погрешность, ед. ε – относительная погрешность, %

Из Таблицы 5.5 следует, что абсолютные ошибки для тестовой выборки находятся в интервале $0.3 \leq \Delta_{абс} \leq 0.4$ ед, относительные – в интервале $3,8\% \leq \varepsilon \leq 5,7\%$. Это означает, что модель (5.2) позволяет прогнозировать ЦЧ углеводородов ряда аренов, входящих в состав дизельных фракций.

5.2 Апробация моделей для температур вспышки и других ФХС углеводородов

Задачей данной части работы является разработка адекватных много-

факторных нелинейных QSPR моделей прогнозирования температур вспышек для различных углеводородов.

Как отмечалось в главе 1, точные модели сложного физико-химического процесса горения не представляются возможными из-за больших математических трудностей и отсутствия исчерпывающей информации по механизмам радикально цепного процесса горения. Поэтому QSPR подход является важным для разработки математических моделей процессов вспышки и воспламенения.

Обучающая выборка по температурам вспышки выбиралась из баз данных. Отбор углеводородов в базовую и тестовую выборки проводился в соответствии с принципом химического подобия. Значения рассчитанных дескрипторов представлено в приложении 4.

Для решения поставленной задачи использовалось полученное путем обработки эмпирических данных методом наименьших квадратов нелинейное уравнение множественной регрессии. Это уравнение представляет собой модель QSPR для молекул нормальных и замещенных алканов.

По аналогии с (3.1) представим модель температур вспышек для молекул алканов в квадратичной форме [138]:

$$T_{\text{всп}} = a_0 + a_1 \cdot N + a_2 \cdot R + a_3 \cdot W + a_4 \cdot N^2 + a_5 R^2 + a_6 W^2 + a_7 NR + a_8 NW + a_9 RW \quad (5.3)$$

где $T_{\text{всп}}$ – температура вспышки

R – индекс Рандича (1.3)

W – индекс Винера (1.2)

N – число электронов (2.3)

a_i , ($i=0, \dots, 9$) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов.

В Таблице 5.6 приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и значения коэффициентов модели (5.3).

Таблица 5.6 – Коэффициенты модели (5.3)

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
a_n, K	26,85	2,69	58,174	-0,611	0,057	25,126	-0,00026	-2,956	0,0183	-0,189

Для одноатомных замещенных спиртов модель QSPR имеет вид (5.4) [139]:

$$T_{всп} = a_0 + a_1 N^2 + a_2 NL + a_3 L^2 \quad (5.4)$$

где $T_{всп}$ – температура вспышки,

L – сумма квадратов собственных значений топологической матрицы (1.18),

N – число электронов (2.3),

a_n , ($n = 0, \dots, 3$) – коэффициенты модели, полученные методом наименьших квадратов, K .

Коэффициенты модели (5.4) приведены в Таблице 5.7.

Таблица 5.7 – Коэффициенты модели (5.4) для расчета температуры вспышки

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3
a_n, K	271,8652	-0,17002	-6,2947	10,87778

Для того, чтобы определить с какой степенью точности регрессионное уравнение (5.3, 5.4) аппроксимирует исходные данные, нами был вычислен коэффициент детерминации $r^2=0.998$ для алканов, $r^2=0.963$ для одноатомных спиртов. Поскольку $r^2 \geq 0.8$, можно утверждать, что модель в целом адекватно позволяет прогнозировать температуру вспышки. Для характеристики качества модели QSPR был вычислен коэффициент множественной корреляции $r = 0.999$ для алканов, $r = 0.981$ для одноатомных спиртов, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их температурой вспышки. Для оценки статистической достоверности модели QSPR использовали корреляционную поправку (среднеквадратическую ошибку коэффициента корреляции) (2.12).

В нашем случае $n = 48$, $r = 0.999$, получаем

$$S_r = 0.0066 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0,999}{0,0065} \right| = 138,5 \text{ для температуры вспышки алканов,}$$

$n = 39$, $r = 0.981$,

$S_r = 0.032$ и $\left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0.981}{0.032} \right| = 28.1$ для температуры вспышки одноатомных спиртов. Следовательно, связь нельзя считать случайной, и линия регрессии проходит через центр облака исходных точек.

В Приложении 4 приведено сравнение справочных и рассчитанных значений температуры вспышки, а также абсолютная и относительная погрешности.

Статистическим показателем, позволяющим судить об адекватности прогнозируемых значений, об их соответствии справочным данным, является стандартная ошибка регрессии, определяемая по формуле (2.13)

В нашем случае $S_{\text{regression}} = 3.9$ К для алканов, $S_{\text{regression}} = 9.44$ К для одноатомных спиртов. Небольшое значение стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенной модели (5.3, 5.4).

Прогноз температуры вспышки для алканов, не входящих в базовый ряд, представлен контрольной выборкой в Таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Сравнение справочных и расчетных значений температур вспышки для алканов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Вещество	Формула	$T_{\text{всп}}$ (спр.), К	$T_{\text{всп}}$ (расч.), К	$\Delta_{\text{абс.}}$ К.	ε , %
1	2	3	4	5	6
Гептан	C_7H_{16}	269	269,26	0,26	0,10
Додекан	$C_{12}H_{26}$	350	349,92	0,08	0,02
2,2,3-Триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	313	312,78	0,22	0,07
3-Этил-2,3-диметил-гексан	$C_{10}H_{22}$	316	314,10	1,90	0,60
2,2,5-Триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	312	312,36	0,36	0,11
3-Этил-2,2,3-триметилпентан	$C_{10}H_{22}$	311	311,83	0,83	0,27

Продолжение Таблицы 5.8

1	2	3	4	5	6
2,3,7-Триметилоктан	$C_{11}H_{24}$	330	330,73	0,73	0,22
2,2,3-Триметилнонан	$C_{12}H_{26}$	348	347,73	0,27	0,08
2,3-Диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	366	365,54	0,46	0,13
2,3-Диметилдодекан	$C_{14}H_{30}$	382	382,10	0,10	0,03
3-Метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	382	382,19	0,19	0,05
2-Метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	397	398,02	1,02	0,26
2,2-Диметилтетрадекан	$C_{16}H_{34}$	414	413,87	0,13	0,03
3-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	446	445,59	0,41	0,09
Среднее значение				0,50	0,15

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, К. ε – относительная погрешность, %

Из таблицы 5.8 следует, что абсолютные ошибки для контрольной выборки находятся в интервале $0,01 \leq \Delta_{abc} \leq 7,09$ К, относительные – в интервале $0,01 \leq \varepsilon \leq 3,1\%$. Это означает, что модель (5.3) позволяет осуществлять прогноз температур вспышки углеводородов ряда алканов, входящих в состав фракций нефти.

В таблице 5.9 приведена тестовая выборка сравнения справочных и расчетных значений температур вспышки спиртов, не входящих в базовый ряд.

Таблица 5.9 – Сравнение справочных и расчетных значений температуры вспышки спиртов (тестовая выборка)

Соединение	Формула	$T(спр), K$	$T(расч), K$	Δ_{abc}, K	$\varepsilon, \%$
1	2	3	4	5	6
2-Октанол	$C_8H_{18}O$	358,0	354,9	3,1	0,87
2-Этил-1-гексанол	$C_8H_{18}O$	350,2	348,9	1,3	0,37
Изооктанол	$C_8H_{18}O$	346	342,9	3,1	0,91
3-Метил-3-гептанол	$C_8H_{18}O$	327,2	322,9	4,3	1,31
5-Метил-3-гептанол	$C_8H_{18}O$	327,2	332,9	5,7	1,74

Продолжение Таблицы 5.9

1	2	3	4	5	6
2,6-Диметил-4-гептанол	$C_9H_{20}O$	355	354,7	0,3	0,08
8-Метил-1-нонанол	$C_{10}H_{22}O$	377,2	376,9	0,3	0,08
2-Додеканол	$C_{12}H_{26}O$	395	391,6	3,4	0,85
6-Додеканол	$C_{12}H_{26}O$	373	381,6	8,6	2,31
4-Метил-2-пентанол	$C_6H_{14}O$	314,2	320,8	6,6	2,10
2-Гептанол	$C_7H_{16}O$	332,2	331,5	0,7	0,21
2,3,4-Триметил-1-пентанол	$C_8H_{18}O$	333,2	332,9	0,3	0,09
2,2,4-Триметил-1-пентанол	$C_8H_{18}O$	333,2	332,9	0,3	0,09
Среднее значение				2,92	0,84

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, К. ε – относительная погрешность, %

Из Таблицы 5.9 следует, что абсолютные ошибки для контрольной выборки находятся в интервале $0,7 \leq \Delta_{abc} \leq 8,6$ К, относительные – в интервале $0,08 \leq \varepsilon \leq 2,31$ %. Это означает, что модель (5.4) позволяет осуществлять прогноз температур вспышки ряда одноатомных замещенных спиртов.

5.3 Апробация моделей для теплопроводности и критических свойств отдельных углеводородов

Задачей данной части работы является разработка адекватной многофакторной нелинейной QSPR модели прогнозирования теплопроводности для алканов.

Определение теплопроводности играет роль в процессах детонации и горения топлив. При постоянной температуре коэффициент теплопроводности зависит от геометрии молекул ее эффективного диаметра, числа степеней свободы и молярной массы. Геометрия молекул, в свою очередь, определяется структурой межатомных сил, а число степеней свободы и молярная масса взаимным расположением атомов, то есть

топологией. Исходя из этого, рассмотрим коэффициент теплопроводности, как эмпирический функционал, зависящий от параметра, характеризующего электронное строение молекул и двух параметров, характеризующих взаимное расположение (топологию) атомов. В качестве параметра, характеризующего электронное строение молекул, использована полусумма собственных значений МГ, которая отражает энергетический спектр электронных состояний молекул.

В качестве характеристик используем сумму квадратов собственных значений матрицы смежности (1.18), индекс молекулярной связности (индекс Рандича) (1.3).

Обозначим: χ – коэффициент теплопроводности и представим полуэмпирическую модель QSPR в виде функции (5.5) [140]:

$$\chi = a_0 + a_1L + a_2R + a_3LR + a_4L^2 + a_5R^2 \quad (5.5)$$

В соответствии с моделями QSPR, коэффициенты зависимости (5.5) были получены методом многофакторного регрессионного анализа, методом наименьших квадратов. Значения коэффициентов зависимости (5.5) представлены в Таблице 5.10.

Их точность оценивалась с помощью статистических характеристик коэффициента корреляции, коэффициента множественной корреляции и стандартной ошибки.

Таблица 5.10 – Значения коэффициентов уравнения для расчета коэффициента теплопроводности алканов (Вт/(м·К))

a_n	α_0	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
$a_n, (\text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К}))$	0,0673	-0,0126	0,05776	-0,01037	0,00132	0,02025

Для характеристики качества регрессионного уравнения был вычислен коэффициент множественной корреляции $r=0.999$, указывающий на сильную

связь предложенных топологических факторов со свойствами. Коэффициент детерминации $r^2 = 0.998$.

Для оценки статистической достоверности модели QSPR использовали корреляционную поправку (среднеквадратическую ошибку коэффициента корреляции) (2.12).

В нашем случае $n = 24$, $r = 0.999$, получаем

$$S_r = 0.0004 \text{ и } \left| \frac{r}{S_r} \right| = \left| \frac{0,999}{0,0004} \right| = 2497,5.$$

Следовательно, связь нельзя считать случайной. Регрессионное уравнение проходит через центр облака исходных точек.

В Таблице 5.11 приведено сравнение справочных и рассчитанных значений теплопроводности алканов, а также относительная погрешность.

Таблица 5.11 – Сравнение расчетных (5.5) и справочных значений коэффициентов теплопроводности алканов (тестовая выборка)

Соединение	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м•К)		Δ_{abs} Вт/(м•К)	ε , %
	χ (расч)	χ (спр)		
1	2	3	4	5
Гексан	0,1119	0,1118	0,0001	0,07
Гептан	0,1153	0,1154	0,0001	0,05
Октан	0,1188	0,1190	0,0002	0,14
Нонан	0,1223	0,1226	0,0003	0,22
Декан	0,1258	0,1256	0,0002	0,19
Ундекан	0,1294	0,1292	0,0002	0,12
Додекан	0,1329	0,1328	0,0001	0,06
Тридекан	0,1364	0,1364	0,0000	0,02
Тетрадекан	0,1400	0,1400	0,0000	0,02
Пентадекан	0,1435	0,1436	0,0001	0,04
Метилпентан	0,1019	0,1018	0,0001	0,11

Продолжение Таблицы 5.11

1	2	3	4	5
2-Метилгексан	0,1055	0,1054	0,0001	0,06
2-Метилгептан	0,1090	0,1090	0,0000	0,01
2-Метилоктан	0,1126	0,1126	0,0000	0,02
2-Метилнонан	0,1162	0,1162	0,0000	0,04
2,2-Диметилпентан	0,0926	0,0927	0,0001	0,11
2,2-Диметилгексан	0,0963	0,0963	0,0000	0,04
2,2-Диметилгептан	0,0999	0,0999	0,0000	0,03
2,2-Диметилоктан	0,1036	0,1035	0,0001	0,11
2-Метилдекан	0,1197	0,1198	0,0001	0,04
2-Метилундекан	0,1233	0,1234	0,0001	0,04
2-Метилдодекан	0,1270	0,1270	0,0000	0,03
2-Метилтридекан	0,1306	0,1306	0,0000	0,01
Среднее значение			0,0001	0,069

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, Вт/(м•К). ε – относительная погрешность, %

В таблице 5.11 представлены рассчитанные по уравнению (5.5) и справочные значения коэффициента теплопроводности, а также относительная погрешность расчета для 24 углеводородов ряда алканов. Таким образом, средняя относительная погрешность не превышает 1%. Для уравнения (5.5) был рассчитан критерий Фишера, который равен $F=66613$, а табличное значение критерия Фишера при данных параметрах равно $F_{\text{табл}}=0$. Табличное значение критерия Фишера меньше расчетного, следовательно, можно сделать вывод, что предлагаемая модель адекватна.

Предложенная двухпараметрическая квадратичная модель устанавливает связь между коэффициентами теплопроводности алканов и топологическими особенностями молекул. Полученная закономерность подтверждается статистической обработкой. Сравнение расчетных и справочных значений коэффициента теплопроводности показало высокую

точность предложенной модели, поэтому двумерная топологическая модель (5.5) может быть использована в инженерных расчетах в химии и химической технологии.

Поскольку процесс воспламенения моторных топлив включает фазовые переходы углеводородов через точку критического состояния, большое значение имеет оценка критических температур и давлений фазового перехода жидкость-пар. С этой целью в работах [141-145] совместно с Аубекеровым Т.М. нами приведены QSPR модели температур и давлений фазовых переходов жидкость-пар для углеводородов ряда алкенов. Модели имеют вид:

$$T_{крит} = a_0 + a_1L + a_2\sqrt{I} + a_3\frac{R}{I} \quad (5.6)$$

где L – сумма квадратов собственных значений матрицы смежности МГ (1.18); R – индекс Рандича (1.3); I – индекс, учитывающий различия *цис*- и *транс*-изомеров (1.12); a_n ($n = 0, \dots, 3$) – коэффициенты модели, полученные методом наименьших квадратов, К.

$$P_{крит} = a_0 + a_1\frac{LR}{W} + a_2R + a_3\left(\frac{1}{L}\right)^{1/3} \quad (5.7)$$

где L – сумма квадратов собственных значений матрицы смежности МГ (1.18); R – индекс Рандича (1.3); W – индекс Винера (1.2); a_n ($n = 0, \dots, 3$) – коэффициенты модели, полученные методом наименьших квадратов, К.

Модель QSPR для динамической вязкости аренов

$$\eta = \left(a_0 + a_1L + a_2\frac{W}{R} + a_3W^{1/3} + a_4\left(\frac{W}{R}\right)^2 + a_5WR + a_6R^{1/3}\right) \cdot \tau^{(a_7+a_8\tau)} \quad (5.8)$$

где W – индекс Винера (1.2); L – сумма квадратов собственных значений матрицы смежности МГ (1.18); R – индекс Рандича (1.3); τ – приведенная температура, $T/298$, где T – температура, К; a_n ($n = 0, \dots, 8$) – коэффициенты модели, полученные методом наименьших квадратов, сП.

Значения коэффициентов зависимостей (5.6-5.8) представлены в Таблице 5.12.

Таблица 5.12 - Коэффициенты моделей (5.6-5.8)

ФХС	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
Ткрит алкенов, К	-1,44102	2,669219	123,3845	418,6814	-	-	-	-	-
Ркрит алкенов, К	15,9812	2,767696	-5,35357	34,28768	-	-	-	-	-
η 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 (5.6-5.8) занесены в Таблицу 5.13.

Таблица 5.13 – Проверка адекватности моделей (5.6-5.8)

ФХС	Коэффициент множественной корреляции (r)	Коэффициент детерминации (r^2)	Стандартная ошибка регрессии, ед	Среднее относительное отклонение, %	Корреляционная поправка
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

Приведенные зависимости использованы в лабораторной работе по построению моделей «структура-свойство» (Приложение 5). Для расчетов топологических дескрипторов, основанных на собственных значениях матрицы, разработана программа в среде Pascal ABC (Приложение 6).

Выводы к главе 5

- 1) Проведена апробация предложенных моделей QSPR для прогноза:
 - ЦЧ для углеводородов ряда алканов, циклоалканов, аренов,
 - температур вспышек для углеводородов ряда алканов и замещенных одноатомных спиртов,

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 $0.01 < \Delta_{abc} < 8.6$, $0.01 < \varepsilon < 6.5$, соответственно. Стандартное отклонение регрессии и среднее относительное отклонение находится в диапазонах $0.37 < S_{\text{regression}} < 9.44$ ед., $28.1 < \left| \frac{r}{S_r} \right| < 148.94$, соответственно. Высокие значения коэффициентов корреляции и детерминации позволяют судить об адекватности моделей. Невысокие значения стандартного и среднего относительного отклонений позволяют применять модели в инженерных расчетах.

2) Предложены модели теплопроводности и критического давления и температуры ряда соединений, которые влияют на воспламеняемость моторных топлив:

- теплопроводности алканов
- критические температуры и давления фазовых переходов жидкость-пар для углеводородов ряда алкенов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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.

Список литературы

1. Fei, S. Combustion modes induced by oil-droplet gas-phase pre-ignition in the chamber under different environmental conditions / S. Fei, Y. Qi, W. Liu, Y. Wang, Z. Wang, H. Zhang // *Combustion Science and Technology*. – 2021. – № 7. – P. 1-19.
2. Oyama, K. Impact of chemical properties of gasoline on engine combustion and engine-out emissions / K. Oyama, T. Sone // *Journal of the Japan Petroleum Institute*. - 2011. –Vol. 54 – № 3. – P. 201-207.
3. Chuprakov, A.I. Features of the use of alcohols as additives to standard motor fuels / A.I. Chuprakov, A. A. Anfilatov, A. N. Chuvashv // *IOP Conference Series Earth and Environmental Science* – 2020. – Vol. 548 – № 6 – P. 1-6
4. Geacai, S. Physico-chemical properties of mixtures with biodiesel, diesel fuel, benzene and toluene / S. Geacai, I. Nita, O. Iulian, E. Geacai, A. Stefaniu // *CHISA 2012 - 20th International Congress of Chemical and Process Engineering and PRES 2012*. – 2012. – № 8. – P. 25-29.
5. ГОСТ Р 51105-2020 Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2020. – 16 с.
6. ГОСТ 1012-2013 Бензины авиационные. Технические условия – М.: Стандартинформ, 2019. – 7 с.
7. ГОСТ 305-2013 Топливо дизельное. Технические условия – М.: Стандартинформ, 2019. – 10 с.
8. ГОСТ 10227-2013 Топливо для реактивных двигателей. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2015. – 18 с.
9. ГОСТ Р 52808-2007 Нетрадиционные технологии. Энергетика биоотходов. Термины и определения. – М.: Стандартинформ, 2008. – 15 с.
10. ГОСТ 33131-2014 Межгосударственный стандарт. Смеси биодизельного топлива (B6-B20) Технические требования. – М.: Стандартинформ, 2015. – 20 с.

11. Gao, Y. A review of recent developments in hydrogen production via biogas dry reforming / Y. Gao, J. Jiang, Y. Meng, F. Yan, A. Aihemaiti // Energy Conversion and Management. -2018. -Vol. 171 -№ 8 -P. 133-155
12. Cung, K. Low-temperature combustion of high octane fuels in a gasoline compression ignition engine / K. Cung, S. A. Ciatti, S. Tanov, Ö. Andersson // Frontiers in Mechanical Engineering. -2017. -Vol. 3 -№ 22 -P. 1-14
13. Фролов, С.М. Наука о горении и проблемы современной энергетики / С.М. Фролов // Российский химический журнал. -2009. -Т. 52. -№ 6. -С. 129-133.
14. Фролов, С.М. Быстрый переход горения в детонацию / С.М. Фролов // Химическая физика. -2008. -Т. 27. -№ 6. -С. 31-44.
15. Andrade, J. Costs, Laboratory Safety, Productivity and Faster Research Octane Number and Motor Octane Number Determinations in Industrial Chemistry Laboratories / J. Andrade, S.M. Lorenzo, D. Prada // The Analyst. -1995. -Vol. 120. -№ 2. -С. 249-253.
16. Емельянов, В.Е. Моторные топлива: антидетонационные свойства и воспламеняемость / В.Е. Емельянов, В.К. Скворцов - М.: Техника, ТУМА ГРУПП., 2006. - 192 с.
17. Копыльцова, А.Б. Современная практика и проблемы применения промышленных и лабораторных спектрофотометрических анализаторов физико-химических свойств нефти и нефтепродуктов / А.Б. Копыльцова, Б.П. Тарасов, О.В. Клим // Измерительная техника. -2013. -№ 6. -С. 51-55.
18. ГОСТ 511— 2015 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа - М.: Стандартиформ, 2016. 45 с.
19. ГОСТ 8226— 2015 Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа - М.: Стандартиформ, 2016. 35 с.
20. Шленский, О.Ф. Режимы горения материалов / О.Ф. Шленский, В.С. Сиренко, Е.А. Егорова -М.: Машиностроение. 2011. -220 с.
21. Халикова, Д.А. Сравнение ключевых показателей дизельных топлив зарубежного и отечественного производств / Д.А. Халикова, Т.С.

- Меньшикова // Вестник Казанского технологического университета -2012. - № 9 -С. 226-227
22. Солодова, Н.Л. Получение низкозастывающих малосернистых дизельных топлив / Н.Л. Солодова, Е.Е. Хамзин, Е.А. Емельянычева // Вестник Казанского технологического университета -2014. -№24 –С. 214-217
23. Ахметов, С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. / С.А. Ахметов -Уфа: Гилем. 2002. -672 с.
24. Смоленский, Е.А. Расчеты цетановых чисел углеводородов с помощью оптимальных топологических индексов / Е.А. Смоленский, В.М. Бавыкин, А.Н. Рыжов, О.Л. Словохотова, И.В. Чуваева, А.Л. Лapidус // Изв. АН. Сер. хим. - 2008. -№ 3. -С. 451-457.
25. Лapidус, А.Л., Бавыкин В.М., Смоленский Е.А., Чуваева И.В. Зависимость цетановых чисел углеводородов от строения молекул / А.Л. Лapidус, В.М. Бавыкин, Е.А. Смоленский, И.В. Чуваева // Доклады академии наук. -2008. -Т. 420. -№ 6. -С. 771-776.
26. Лapidус, А.Л. Модели для расчета и прогнозирования октановых и цетановых чисел индивидуальных углеводородов / А.Л. Лapidус, Е.А. Смоленский, В.М. Бавыкин, Т.Н. Мышенкова, Л.Т. Кондратьев // Нефтехимия. -2008. -Т. 48. -№ 4. -С. 277-286.
27. ГОСТ 33192-2014 Нефтепродукты и другие жидкости. Метод определения температуры вспышки на приборе тага с закрытым тиглем. - М.: Стандартиформ, 2020. 20 с.
28. ГОСТ 4333-2014 Методы определения температур вспышки и воспламенения в открытом тигле. - М.: Стандартиформ, 2019. 17 с.
29. Алексеев, С. Г. Температура вспышки. Часть I. история вопроса, дефиниции, методы экспериментального определения* / С.Г. Алексеев, В.В. Смирнов, Н.М. Барбин // Пожаровзрывобезопасность. -2012 -№ 5 -С. 35-40
30. Фокин, В.М. Основы технической теплофизики: монография / В.М. Фокин, Г.П. Бойков, Ю.В. Видин -М.: "Издательство Машиностроение-1", 2004. -172 с.

31. Имашев, У.Б. Особенности развития процесса каталитического риформинга в России / У.Б. Имашев, А.А. Тюрин, Е.А. Удалова // Башкирский химический журнал - 2009. - Т. 16. -№ 4. -С. 184-186.
32. Шакун, А.Н. Развитие процессов изомеризации парафиновых углеводородов / А.Н. Шакун, М.Л. Федорова, Т.В. Карпенко, Е.В. Демидова // Химия и технология переработки нефти - 2020. -№6. -С. 12-20.
33. Кондрашев, Д.О. Совершенствование промышленного процесса каталитического риформинга бензина путем применения технологии межступенчатого разделения риформата / Д.О. Кондрашев, А.Ф. Ахметов // Башкирский химический журнал - 2006. –Т.13 -№ 4. -С. 138-140.
34. Муниров, Т.А. Комбинированная технология получения высокооктановых компонентов автобензинов с интеграцией блока предварительной ароматизации сырья в установку риформинга / Т.А. Муниров, А.Р. Давлетшин, А.Ф. Ахметов, Р.Р. Шириязданов, Ю.А. Хамзин, А.В. Ганцев, А.А. Мунирова, Л.Н. Мунирова // Нефтегазовое дело - 2019. -№ 4. -С. 125-154.
35. Али, Б. Математическое моделирование процесса платформинга / Б. Али, И.М. Колесников, С.Н. Овчаров, С.И. Колесников, В.И. Зубер // Химия и технология топлив и масел. - 2007. -№ 3. -С. 33-35.
36. Брежнева, О.А. Получение компонента моторного топлива с улучшенными экологическими свойствами на установке каталитического риформинга / О.А. Брежнева, Г.М. Сидоров // Вестник науки - 2020. - Т. 1. -№ 6. -С. 142-148.
37. Ибрагимов, А.А. Влияние примесей воды на реакцию изомеризации н-гексана, катализируемую суперкислотной ионной жидкостью / А.А. Ибрагимов, М.Н. Рахимов // Известия Томского политехнического университета. - 2013. –Т.322 -№ 3. -С. 50-52.
38. Ахметов, А.Ф. Определение октановых чисел смешения различных классов углеводородов в бензинах каталитического риформинга / А.Ф.

Ахметов, А.Р. Гайсина, А.В. Ганцев // Нефтегазовое дело - 2011. - Т. 9. -№ 4. -С. 80-82.

39. Ахметов, А.Ф. Октановое число смешения ароматических углеводородов в товарных бензинах / А.Ф. Ахметов, А.Р. Гайсина, А.В. Ганцев, Д.В. Ганцев // Нефтегазовое дело - 2011. - Т. 9. -№ 3. -С. 105-107.

40. Овчаров, С.Н. Расчетные методы оценки детонационной стойкости прямогонных бензиновых фракций / С.Н. Овчаров, И.С. Пикалов, А.В. Журбин, А.С. Овчарова // Технологии нефти и газа. - 2007. -№ 5. -С. 75-80.

41. Григорьев, Б.А. Проектирование моделей изменения свойств углеводородов с учетом известных ФХС / Б.А. Григорьев, А.А. Герасимов, И.С. Александров // Газовая промышленность. -2013. -№ 696 -С. 98-101.

42. Раевский, О.А. Моделирование соотношений "структура-свойство". / О.А. Раевский -М.: Добросвет : КДУ. 2015. -288 с.

43. Прохоров, Е.И. Адаптивная двухфазная схема решения задачи «структура-свойство». Дисс. на соиск. ученой степени канд. физ.-мат. наук. 05.13.17 / Прохоров Евгений Игоревич –М.: 2014. -137с.

44. Zefirov, N.S. Fragmental Approach in QSPR. / N.S. Zefirov, V.A. Palyulin. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. -2002. -Vol. 42. -№ 5. -P.1112-1122.

45. Kier, L.B. Molecular connectivity in structure-activity analysis. / L.B. Kier, L.H. Hall. -Wiley, London. 1986. -262 p.

46. Nantasenamat, C. A practical overview of quantitative structure-activity relationship / C. Nantasenamat, C. Isarankura-Na-Ayudhya, T. Naenna, V. Prachayasittikul // Excli J. -2009. -№.8. -P. 74-88.

47. Дербишер, Е.В. Методология прогнозирования класса опасности малоизученных органических соединений. / Е.В. Дербишер, Н.В. Веденина, А.Ю. Александрина, А.В. Радченко, В.Е. Дербишер // Современные наукоемкие технологии. -2007. -№ 8. -С. 60-62.

48. Папулов, Ю.Г. Строение вещества в естественно научной картине мира. Молекулярные аспекты / Ю.Г. Папулов, В.П. Левин, М.Г. Виноградова -Тверь: Твер. гос. ун-т. 2006. -84 с.

49. Nikdova, N.N. Approaches to Measure Chemical Similarity – a Review. / N.N. Nikdova, J. Jaworska. // QSAR & Combinatorial Science. -2003. -№22. -P. 1006-1026.
50. BaskarBabujee, J. Topological Indices and New Graph Structures. / J. BaskarBabujee // Applied Mathematical Sciences. -2012. -Vol. 6. -№. 108. -P. 5383-5401.
51. Скворцова, М.И. Концепция молекулярного подобия и её использование для прогнозирования свойств химических соединений. / М.И. Скворцова, И.В. Станкевич, В.А. Палюнин, Н.С. Зефирова // Успехи химии. -2006. -Т. 75. -№ 11. -С. 1074-1093.
52. Poling, B.E. et al. The properties of gases and liquids, New YorkLondon, McGraw-Hill. Quiñones-Cisneros S.E. One parameter friction theory models for viscosity / B.E. Poling // Fluid Phase Equilibria. – 2011. – № 178. – P. 1–16
53. Wiener, H. Structural Determination of Paraffin Boiling Points. / H. Wiener // J. Amer. Chem. Soc. -1947. -Vol. 69. -№.1. -P. 17-20.
54. Cvetkovic, D. Graphs with least eigenvalue; A new proof of the 31 forbidden subgraphs theorem / D. Cvetkovic, P. Rowlinson, S. Simic, // Designs, Codes and Cryptography -2005. -№ 34 -P. 229–240.
55. Mihalić, Z. graph-theoretical approach to structure-property relationships / Z. Mihalić, N. Trinajstić // J. Chem. Educ. -1992. -Vol. 69 -№9 -P. 701-712
56. Randić, M. The Characteristic Polynomial as a Structure Discriminator / M. Randić, W.R. Müller, J.V. Knop, N. Trinajstić // Journal of Chemical Information and Computer Sciences -1997. -Vol. 37 -№6 -P. 1072-1077
57. Zefirov, N.S. Fragmental Approach in QSPR. / N.S. Zefirov, V.A. Palyulin. // J. Chem. Inf. Comput. Sci. -2002. -Vol. 42. -№ 5. -P.1112-1122.
58. Кумсков, М.И. Системы структурных дескрипторов для решения задач «структура-свойство / М.И. Кумсков, Е.А. Смоленский, Л.А. Пономарева, Д.Ф. Митюшев, Н.С. Зефирова // Доклады Академии наук -1994. -Т. 336 -№ 1 - С. 336-337

59. Раевский, О. А. Структура и свойства комплексов, моделирующих молекулярное распознавание / О. А. Раевский // Усп. хим. -1990. -Т. 59 -№ 3 -С. 375–400
60. Урядов, В.Г. Численная характеристика структуры органической молекулы. Часть 22. Взаимосвязь температуры плавления и энтальпии испарения 2- и 3 галоген-н-алканов со структурно-массовым параметром / В.Г. Урядов, М.Н. Коверда, Е.Н. Офицеров // Бутлеровские сообщения. - 2021. -Т. 66. -№ 6. -С. 1-14.
61. Solovev, V. QSPR Ensemble Modelling of the 1:1 and 1:2 Complexation of Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+} with Organic Ligands. Relationships between Stability Constants / V. Solovev, A. Varnek, A. Tsivadze // Journal of Computer-Aided Molecular Design. -2014 -Т. 28 -№ 5 -С. 549-564
62. Жохова, Н.И. Псевдофрагментные дескрипторы на основе комбинаций свойств атомов во фрагментах в исследованиях количественных соотношений “структура-свойство” при прогнозировании физических свойств полимеров / Н.И. Жохова, И.И. Баскин, А.Н. Зефиоров, В.А. Палюлин, Н.С. Зефиоров // Доклады Академии наук -2010. -Т. 430 -№ 5 - С. 635-638
63. Solovev, V.P. QSPR ensemble modelling of alkaline-earth metal complexation / V.P. Solovev, N. Kireeva, A.Yu. Tsivadze, A. Varnek // JOURNAL OF INCLUSION PHENOMENA AND MACROCYCLIC CHEMISTRY -2013. -Т. 76 -№ 1-2 -С. 159-171
64. Rakhimbekova, A. Cross-validation strategies in QSPR modelling of chemical reactions / A. Rakhimbekova, T.N. Akhmetshin, G.I. Minibaeva, R.I. Nugmanov, T.R. Gimadiev, T.I. Madzhidov, I.I. Baskin, A. Varnek // SAR and QSAR in Environmental Research -2021. -Т. 32 -№ 3 -С. 207-219
65. Zankov, D.V. Conjugated QSPR models: application to simultaneous prediction of tautomeric equilibrium constants and acidity of molecules / D.V. Zankov, T.I. Madzhidov, A. Rakhimbekova, T. Gimadiev, R.I. Nugmanov, M.

- Kazymova, I.I. Baskin, A.Varnek // *Journal of Chemical Information and Modeling*. -2019. -Т. 59 -№ 11 -С. 4569-4576
66. Прелог, В. Проблемы химической топологии. / В. Прелог // *Успехи химии*. -1969. -Т.38 -№5. -С.952-959.
67. Виноградова, М.Г. Количественные корреляции «структура свойство алканов. Аддитивные схемы расчета. / М.Г. Виноградова, Ю.Г. Папулов, В.М. Смоляков -Тверь. 1999. -96с.
68. Папулов, Ю.Г. Строение вещества в естественно научной картине мира: Молекулярные аспекты: / Ю.Г. Папулов, В.П. Левин, М.Г. Виноградова -Тверь: Твер. гос. ун-т. 2006. -84с.
69. Carmee, L.P. Innovative Approach in Teaching Graph Theory / L.P. Carmee // *International Journal of Scientific Research and Management* -2021. -Vol. 9 - №11 -P.1983-1987
70. Харари, Ф. Теория графов. / Ф. Харари -М.: Ленанд. 2018. -425с.
71. Temkin, M. I. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions. / M. I. Temkin // *Advances in Catalysis*. -1979. - Vol. 28 -№С -P.173–291.
72. Chandan, R. Chapter 3 - Discrimination of Small Molecules Using Topological Molecular Descriptors. / R. Chandan, P. Debnath. // *Advances in Mathematical Chemistry and Applications*. -2015. -Vol.2. -P.55-73.
73. Balaban, A.T. Topological Indices and Related Descriptors in QSAR and QSPAR. / A.T. Balaban, J. Devillers. -Boca Raton: CRC. 2000. -811p.
74. Alexandru, T. Topological Indices Based on Topological Distances in Molecular Graph. / T. Alexandru, A.T. Balaban. // *Pure and Applied Chemistry*. - 1988. -Vol.55. -№.2. -P.199-206.
75. Polanski, J. Receptor dependent multidimensional QSAR for modeling drug – receptor interactions. / J. Polanski // *Current Medicinal Chemistry*. -2009. -Vol.16. - №.25. -P.3243-3257.

76. Matjaz, K. Wiener index and Steiner 3-Wiener index of graphs / K. Matjaz, V.A. Rasila, V. Ambat // Asian-European Journal of Mathematics -2020. - Vol. 14 -№9 -P. 2-8
77. Randić, M. On characterization of molecular branching. / M. Randić. // J. Am. Chem. Soc. -1975. -Vol.97. -№.23. -P.6609-6615.
78. Бариш, М. Химические приложения топологии и теории графов. / М. Бариш, Дж. Яшари, Р. Лалл, В. Шривастава, Н. Тринайстич Под ред. Р. Кинга. -М.: Мир. 1987. -560с.
79. Bonchev, D. Generalization of the graph center concept, and derived topological centric indexes / D. Bonchev, A.T. Balaban, O.V. Mekenyan // Journal of Chemical Information and Computer Sciences -1980. -Vol.20. -№.2. -P.106-113.
80. Руврэ, Д.В Химические приложения топологии и теории графов. / Д.В Руврэ Под ред. Р. Кинга. -М.: Мир. 1987. -С.183-205.
81. Balaban, A.T. Computer program for topological index J (Averagedistance sum connectivity). / A.T. Balaban // Math. Chem (MATCH). -1984. -№.16. - P.163-190.
82. Hosoya, H. A newly proposed quantity characterizing the topological nature of structural isomers of saturated hydrocarbons. / H. Hosoya // Bull. Chem. Soc. Japan. -1971. -Vol.44. -№.9. -P.2332-2339.
83. Platt, J.R. Prediction of isomeric differences in paraffins properties / J.R. Platt. // J. Phys. Chem. -1952. -Vol.56. -№.3. -P.328-336.
84. Narumi, H. A newly devised index characterizing the topological nature of structural isomers of saturated hydrocarbons. / H. Narumi, M. Katayama. // Mem. Fac. Eng. Hokkaido Univ. -1984. -Vol.16. -№.3 -P.209-214.
85. Jippo, H. Graph classification of molecules using force field atom and bond types / H. Jippo, A. Matsuura, M. Ohfuchi, T. Matsuo, R. Kikuchi, D. Fukuda D // Molecular informatics. – 2020. – Vol. 39. – №1-2. –P.155-180
86. Amboni, R. Semi-empirical topological method for prediction of the chromatographic retention of esters. / R. Amboni, B. da Silva, J. Vilma, E.

Fonseca, R. Yunes // Journal of Molecular Structure THEOCHEM. -2002. -№.579. -P.53-62.

87. Yan, A. Large artificial neural networks applied to the prediction of retention indices of acyclic and cyclic alkanes, alkenes, alcohols, esters, ketones and ethers. / A. Yan, R. Zhang, M. Liu, Z. Hu // Computers & Chemistry. -1998. - №.22. -P.405-412.

88. Урядов, В.Г. Численная характеристика структуры органической молекулы. Часть 20. Взаимосвязь ацентрического фактора со структурно-массовым параметром в ряду n-алканов и 1-галоген-n-алканов. / В.Г. Урядов, М.Н. Коверда, Е.Н. Офицеров // Бутлеровские сообщения. -2021. -Т.66. -№4. -С.82-93.

89. Урядов, В.Г. Численная характеристика структуры органической молекулы. Часть 21. Ацентрический фактор молекул и структурно-массовый параметр 2- и 3-метил- и 2- и 3-галоген-n-алканов. / В.Г. Урядов, М.Н. Коверда, Е.Н. Офицеров // Бутлеровские сообщения. -2021. -Т.66. -№5. -С.1-10.

90. Урядов, В.Г. Численная характеристика структуры органической молекулы. Часть 22. Взаимосвязь температуры плавления и энтальпии испарения 2- и 3-галоген-n-алканов со структурно-массовым параметром. / В.Г. Урядов, М.Н. Коверда, Е.Н. Офицеров // Бутлеровские сообщения. -2021. -Т.66. -№6. -С. 1-14

91. Цветкович, Д. Спектры графов. Теория и применение. / Д. Цветкович, М. Дуб, Х. Захс -Киев: Наукова думка. 1984. -384с.

92. Goldberg, J. A theorem on Petrov types / J. Goldberg, H. Sachs -Gen. Relativ. Gravit. 2009. -433p.

93. 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. Серия “Бутлеровское наследие”. Книга 4. // Под ред. Е.Н.

Офицерова. – Казань: Издательство ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”. 2021. – 164с. ISBN 978-5-9902124-7-3

94. Доломатов, М.Ю. Термодинамический анализ взаимосвязей спектр-свойства в сложных молекулярных и многокомпонентных системах / М.Ю. Доломатов // Башкирский химический журнал -2010. -Т. 17 -№3 -С.76-80

95. Доломатов, М.Ю. Электронная феноменологическая спектроскопия и ее применение в исследовании сложных веществ в технологии, химии, нанофизике и медицине: монография. Часть 1. Электронная феноменологическая спектроскопия в исследовании свойств и структуры молекул и наночастиц: Монография. / М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, К.Ф. Латыпов -Уфа: РИЦ БашГУ, 2019. – 324 с. ISBN: 978-5-7477-4596-4

96. Латыпов, К.Ф. Взаимосвязь первых потенциалов ионизации и интегральных сил осцилляторов электронных спектров для азотосодержащих при родных соединений / К.Ф. Латыпов, М.Ю. Доломатов // Башкирский химический журнал -2011. -Т.18 -№3 -С.143-146.

97. Доломатов, М.Ю. Взаимосвязь интегральных автокорреляционных параметров оптических спектров и цветовых характеристик многокомпонентных углеводородных сред / М.Ю. Доломатов, Г.У. Ярмухаметова, М.М. Доломатова // Журнал прикладной спектроскопии. - 2018. -Т.85 -№3 -С. 443-447

98. Латыпов, К.Ф. Определение первых адиабатических энергий ионизации молекул кислород- и азотсодержащих веществ по интегральным характеристикам электронных спектров / К.Ф. Латыпов, М.Ю. Доломатов // Башкирский химический журнал. -2012. -Т.19 -№1 -С.144-148

99. Доломатов, М.Ю. Интегральные характеристики оптических спектров, как новый класс дескрипторов для сложных молекулярных систем. / М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, К.Ф. Латыпов, М.М. Доломатова, Г.У. Ярмухаметова, Н.Х. Паймурзина // Бутлеровские сообщения. -2019. -Т.57. - №1. -С.1-14.

100. Зиануров, А.Ш. Аналитический обзор исследований по разработке и применению калибровочных моделей для поточного анализатора качества нефтепродуктов / А.Ш. Зиануров, А.Г. Шумихин // Инженерный вестник дона -2021. -Т.82 -№10 -С. 22-31
101. URL: <http://www.chem.msu.su/rus/handbook/ivtan>
102. URL: <https://gestis-database.dguv.de/>
103. URL: <https://www.utexas.edu/>
104. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>
105. URL: <http://www.chemspider.com/>
106. URL: <https://emolecule.lookchem.com/>
107. URL: <https://webbook.nist.gov/chemistry/>
108. Свидетельство о государственной регистрации базы данных для ЭВМ RU 201862459, Российская Федерация. База данных физико-химических свойств органических соединений. / М.Ю. Доломатов, Т.И. Павлов, Т.М. Аубекеров; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО УГНТУ. – № 2017620709/69 заявл. 05.06.17; опубл. 21.03.18.
109. Эткинс, П. Физическая химия. Том 1 / П. Эткинс - М.: Мир 1980. - 583 с.
110. Каплан, И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И.Г. Каплан -М.: Наука. 1982. -312 с.
111. Шахпаронов, М.И. Введение в молекулярную теорию растворов / М.И. Шахпаронов -М.: Государственное издательство технико-теоретической литературы, 1956. - 508 с.
112. Somuncu, E. Analysis of the second virial coefficient, and application to rare gas mixtures / E. Somuncu, B.A. Mamedov // Zeitschrift fur Naturforschung A - 2022. -Vol. 77 -№4 -P. 403-408
113. Смышляева, Ю.А. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при математическом моделировании процесса компаундирования товарных бензинов / Ю.А. Смышляева, Э.Д.

- Иванчина, А.В. Кравцов, Ч.Т. Зыонг // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт -2010. -№9 -С. 9-14
114. Ершов, М.А. Разработка перспективных высокооктановых топлив для автомобильной и авиационной техники: дис. д-ра тех. наук / Ершов М.А. – Москва 2022. – 378 с.
115. Maylin, M.V. Calculation of gasoline octane numbers taking into account the reaction interaction of blend components / M.V. Maylin, M.V. Kirgina, E.V. Sviridova, B.V. Sakhnevitch, E.D. Ivanchina // Procedia chemistry -2014. -№10 - P. 477-484
116. Смышляева, Ю.А. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаудирования товарных бензинов. / Ю.А. Смышляева, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов, Ч.Т. Зыонг, Ф. Фан // Известия Томского политехнического университета. -2011. -Т.318. -№3. - С.75-80.
117. Гуреев, А.А. Автомобильные бензины. Свойства и применение / А.А. Гуреев, В.С. Азев -М.: Нефть и газ 1996. -444 с.
118. Карасек, Ф. Введение в хромато-масс-спектрометрию: Пер. с англ. / Ф. Карасек, Р. Клемент -М.: Мир, 1993. - 237 с.
119. Бадикова, А.Д. Возможности метода пассивной адсорбции для проведения геохимической оценки нефтегазоносности пласта / А.Д. Бадикова, А.В. Рулло, Е.А. Парамонов, Р.И. Аблеев, Т.Р. Просочкина // Доклады башкирского университета. -2018. -Т.3 -№1 -С.27-31
120. Zenkevich, I.G. Chromato–Mass Spectrometric Identification of Unusual Products of 4-Isopropylphenol Oxidation in Aqueous Solutions / I.G. Zenkevich, T.I. Pushkareva // Russian Journal of General Chemistry -2018. -Vol. 88 -№1 -P. 7-14
121. Дистель, Р. Теория графов. / Р. Дистель Пер. с англ. О. В. Бородина. - Новосибирск: Издательство института математики. 2002. -336с.
122. Берцун, В.Н. Математическое моделирование на графах. / В.Н. Берцун -Томск: Изд-во Том.ун-та. 2013. -88с.

123. Бояринов, А.И. Методы оптимизации в химической технологии / А.И. Бояринов, В.В. Кафаров -М.: Химия. 1969. -564с.
124. Маджидов, Т.И. «Введение в хемоинформатику. Компьютерное представление химических структур». / Т.И. Маджидов, И.И. Баскин, И.С. Антипин, А.А. Варнек -Казань: Казан. ун-т, 2013, -174 с.
125. Дрейпер, Н. Прикладной регрессионный анализ. / Н. Дрейпер -М.: Диалектика. 2016. -912с.
126. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В.Е. Гмурман — Москва: Высшая школа, 2004. — 479 с.
127. Ферстер, Э. Методы корреляционного и регрессионного анализа / Э. Ферстер, Б. Ренц -М.: Финансы и статистика 1983. -302с.
128. Snyder, R. Facilitating ab initio QM/MM free energy simulations by Gaussian process regression with derivative observations / R. Snyder, B. Kim, X. Pan, Y. Shao, J. Pu // Physical Chemistry Chemical Physics -2022. -№37 -P. 1-9
129. Травень, В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. / В.Ф. Травень -М.: Химия. 1989. – 384 с.
130. Доломатов, М.Ю. Прогноз октановых чисел замещенных алканов по топологическим характеристикам молекул. / М.Ю. Доломатов, Э.А. Ковалева, О.С. Коледин, С.А. Арсланбекова // Бутлеровские сообщения. - 2019. -Т.59. -№7. -С.69-75.
131. 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.
132. 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. - №92-102. -С.7-14.

133. Koledin, O.S. Predicting octane number of aromatic hydrocarbons considering energetic and structure topological descriptors / O.S. Koledin, M.Y. Dolomatov, E.A. Kovaleva, R.A. Fedina, S.A. Arslanbekova M.R. Valeev // VII international conference “Safety problems of civil engineering critical infrastructures” AIP Conference Proceedings -2023. -№1 Vol.2700 -P.1-6.
134. Коледин, О.С., Модель структура–свойство для прогноза октановых чисел циклоалканов по топологическим характеристикам молекул / О.С. Коледин, М.Ю. Долوماتов, 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
135. Коледин, О. С. Оценка октановых чисел бензиновых фракций с применением методов хромато-масс спектрометрии и “структура-свойство”. / О.С. Коледин, М.Ю. Доломанов, Э.А. Ковалева, А.Д. Бадикова, Р.В. Гарипов // Бутлеровские сообщения. -2022. -Т.72. -№12. -С. 7-14.
136. Долوماتов, М.Ю. Прогноз цетановых чисел алканов по топологическим характеристикам молекул. / М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, О.С. Коледин, С.А. Арсланбекова // Электротехнические и информационные комплексы и системы. -2020. -Т.16. -№2. -С.127-133.
137. Коледин, О.С. Прогноз цетановых чисел циклоалканов и аренов по топологическим характеристикам молекул. / О.С. Коледин, М.Ю. Долوماتов, Э.А. Ковалева, Р.А. Федина, С.А. Арсланбекова, Р.В. Гарипов, М.Р. Валеев // Бутлеровские сообщения. -2022. -Т.69. -№2. -С.7-14.
138. Долوماتов, М.Ю. Модель QSPR для прогноза температур вспышки алканов по топологическим характеристикам молекул / М.Ю. Долوماتов, О.С. Коледин, К.Р. Ахтямова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -2021. -Т. 64. -№.7 -С.96-103
139. Долوماتов, М. Ю. Модель QSPR для прогноза температур вспышки одноатомных насыщенных спиртов по топологическим характеристикам молекул / М.Ю. Долوماتов, 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

140. Доломатов, М.Ю. Молекулярный дескриптор для расчетов коэффициентов теплопроводности углеводородов / М.Ю. Доломатов, Т.М. Аубекеров, Н.А. Шамова, Е.Ф. Трапезникова, Д.Ф. Гилемянова, О.С. Коледин // Башкирский химический журнал. -2017. -Т. 24. -№ 2. -С. 62-65.

141. Доломатов, М.Ю. Дескриптор модели структура-свойство для расчета критической температуры фазового перехода жидкость-пар с топологическими характеристиками молекул алкенов. / М.Ю. Доломатов, 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.

142. Доломатов, М.Ю. Корреляция структура-свойство для расчета критических давлений фазовых переходов жидкость-пар по топологическим характеристикам молекул алкенов. / М.Ю. Доломатов, 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.

143. Доломатов, М.Ю. Модель QSPR для прогноза динамической вязкости аренов по топологическим характеристикам молекул. / М.Ю. Доломатов, Т.М. Аубекеров, О.С. Коледин, Э.А. Ковалева, К.Р. Ахтямова, Э.В. Вагапова // Бутлеровские сообщения. – 2020. – Т.62. – №6. – С.1-6.

144. Kovaleva, E.A., Activation energy for viscous flow in five membered naphthenes by means of structural descriptors / E.A. Kovaleva, M.Yu. Dolomatov, K. Latypov, O.S. Koledin // American journal of physical chemistry. – 2019. – Vol. 8. №1 – P. 26-31

145. Шамова, Н.А. Двухпараметрические QSPR-модели для расчета критических свойств молекул ряда алкенов и алифатических спиртов / Н.А. Шамова, О.С. Коледин // Башкирский химический журнал – 2018. – Т.25 – №2 –С. 64-66.

Приложение 1

Классификация типовых дескрипторов метода QSPR

Таблица 1 – Классификация типовых дескрипторов метода QSPR [42]

Классы	Описание
По типу объекта (object type classification)	
Молекулярные дескрипторы	Описывают заданное молекулярным графом соединение
Дескрипторы ансамбля молекул	Описывающие химическое вещество: дескрипторы смесей, материалов и т.п., что нельзя представить в виде одного графа
Дескрипторы химических реакций	Отражают иерархию соединений при представлении химических реакций (реагенты, продукты, катализаторы)
По происхождению (descriptor origin classification)	
Вычисляемые (теоретические) дескрипторы	Значения которых могут быть рассчитаны, исходя из представления молекул
Экспериментальные дескрипторы	Значения которых были найдены путем измерения определенных физических или химических характеристик веществ либо реакций или их перерасчета, согласно формулам. Значения таких дескрипторов табулированы в справочниках, а также в базах данных. Недостатком является необходимость выполнения трудоёмких экспериментов с использованием специального оборудования
По локальности (locality classification)	
Глобальные молекулярные дескрипторы	Значения которых относятся ко всей молекуле
Локальные дескрипторы	Значения которых относятся к определенным частям молекул, например, отдельным атомам либо их группам
Точечные дескрипторы	Значения которых относятся к определенным точкам физического пространства.
По относительности химических объектов (relation classification)	
Абсолютные дескрипторы	Значения которых относятся к одному химическому объекту и не зависят от строения других.

Классы	Описание
Относительные дескрипторы	Которые описывают отношение данного химического объекта к другим объектам
По типу числового значения (numerical value classification)	
Бинарные дескрипторы	Которые могут иметь только 2 значения: 0 или 1. Указывают на наличие того или иного свойства
Целочисленные положительные дескрипторы	Которые могут принимать только положительные целочисленные значения. К этому классу принадлежат фрагментарные дескрипторы, топологические фармакофорные дескрипторы
Вещественные дескрипторы	Которые могут принимать любые численные значения (с плавающей точкой и в экспоненциальной форме)
По размерности представления молекулы (molecular dimensions classification)	
1-D дескрипторы	Которые могут быть вычислены из текстовых строк без конвертации в графовое представление. Иногда выделяют 0-D дескрипторы, которые могут быть вычислены на основании брутто-формулы (элементного состава молекулы). К ним относятся число атомов, молекулярный вес
2-D дескрипторы	Для вычисления, которых требуется информация о молекулярных графах. Примерами являются топологические и фрагментарные дескрипторы.
3-D дескрипторы	Для расчета которых нужно знать геометрическую пространственную структуру молекулы. Примером являются молекулярные поля и квантово-химические дескрипторы
4-D дескрипторы (динамические)	Вводятся дополнительные характеристики, характеризующие молекулу в целом. Например, функции распределения расстояний между атомами определенного типа в молекулах

Классы	Описание
Классификация по методу вычисления (calculation method classification)	
Физико-химические дескрипторы	Числовые характеристики, получаемые в результате экспериментального измерения либо теоретического моделирования физико-химических свойств химических соединений, либо величины, имеющие четкую физико-химическую интерпретацию. Наиболее часто используются в качестве дескрипторов липофильность (logP), молярная рефракция (MR), молекулярный вес (MW)
Топологические индексы	Это инварианты молекулярного графа. Наиболее известные топологические индексы – это индекс Рандича, индекс Винера, индекс Балабана и др.
Фрагментарные дескрипторы	Показывают, содержится ли данный фрагмент в структурной формуле, то есть, содержится ли данный подграф в молекулярном графе
Фармакофорные дескрипторы	Фармакофоры – набор пространственных или электронных признаков соединения, ответственных за взаимодействие между молекулами. Примерами фармакофорных центров могут являться атомы, являющиеся донорами или акцепторами водородной связи, липофильные фрагменты, ароматические фрагменты и др.
Константы заместителей	Описывают эффекты (индуктивные, мезомерные, стерические и др.), оказываемые атомными группировками на другие атомы в молекуле. Примерами являются константы Тафта, индукционные, резонансные константы заместителей
Пространственные дескрипторы	Определяются расположением атомов в пространстве и описывают геометрические характеристики молекулы: распределение масс (моменты инерции), распределение расстояний, форму молекулы, характеристики поверхности молекулы

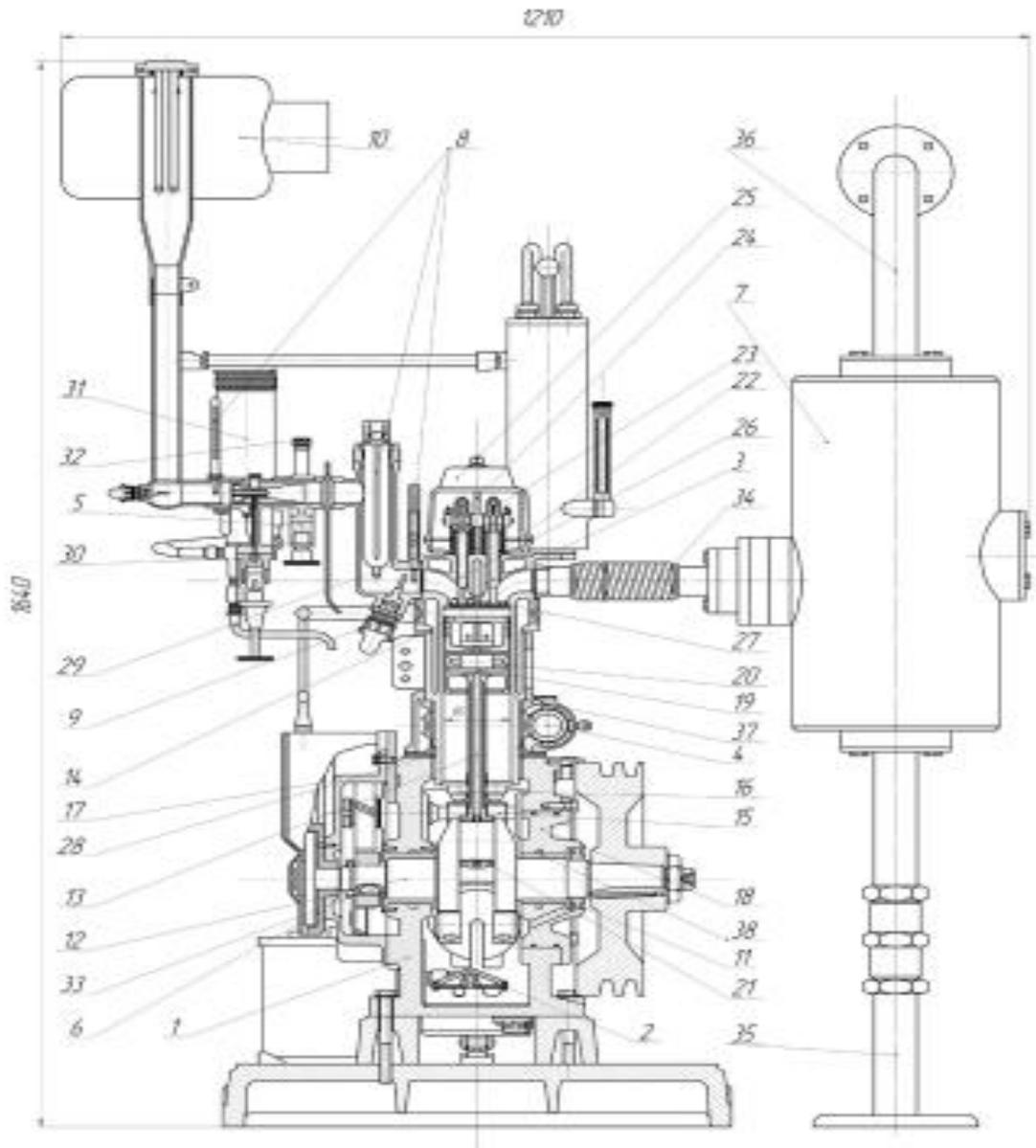
Классы	Описание
Квантово-химические дескрипторы	Числовые величины, получаемые в результате квантово-химических расчетов
Молекулярно-механические дескрипторы	Основаны на законах классической механики.
Дескрипторы молекулярных полей	Числовые величины, аппроксимирующие значения молекулярных полей, путем вычисления энергии взаимодействия данной молекулы с пробным атомом, помещенным в узел построенной вокруг молекулы решетки
Дескрипторы молекулярного подобия	Описывают меру сходства (молекулярного подобия) с соединениями из обучающей выборки.

Приложение 2

Характеристики установки УИТ-85

Таблица 1 – Основные технические характеристики УИТ-85

Среднее время определения ОЧ	2 часа
Двигатель	Одноцилиндровый, бензиновый, четырёхтактный
Диаметр цилиндра и ход поршня, мм	85 x 115
Рабочий объём цилиндра, см ³	652
Степень сжатия	Переменная от 4 до 10
Число оборотов двигателя моторный метод, min ⁻¹ исследовательский метод, min ⁻¹	900 ± 9 600 ± 6
Смазка	Принудительная, под давлением
Охлаждение	Жидкостное, термосифонно- испарительного типа
Питание топливом	От карбюратора с тремя поплавковыми бачками
Питание воздухом	Из атмосферы через слой тающего льда, что обеспечивает постоянную влажность
Температура воздуха (исследовательский метод)	52 ± 1 °С (поддерживается автоматически)
Температура Топливо-воздушной смеси (моторный метод)	149 ± 1 °С (поддерживается автоматически)
Запуск и поддержание постоянных оборотов двигателя	Асинхронным двухскоростным электродвигателем
Способ измерения интенсивности детонации	Электронным детонометром и указателем детонации



1 – корпус, 2 – маслозаборник, 3 – выпускной клапан, 4 – червячный механизм, 5 – регулятор уровня, 6 – демпфер, 7 – ресивер, 8 – термометр, 9 – терморара, 10 – уравнильный бачок, 11 – подшипник, 12 – коленчатый вал, 13 – шатун, 14 – поршень, 15 – распределительный валик, 16 – толкатели, 17 – передняя крышка, 18 – задняя крышка, 19 – поршневой палец, 20 – заглушка, 21 – крышка шатуна, 22 – направляющая клапана, 23 – пружина клапана, 24 – шпилька, 25 – клапанная крышка, 26 – впускной клапан, 27 – седло клапана, 28 – прокладка, 29 – корыта, 30 – корпус трехходового крана, 31 – топливный бак, 32 – гайка, 33 – шпонка, 34 – гибкая трубка, 35 – стойка, 36 – присоединительное колено, 37 – блок цилиндра, 38 – подшипник.

Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки УИТ-85

Приложение 3

Хромато-масс-спектры легкого прямогонного бензина

Определены составы фракций легкого прямогонного бензина методом хромато-масс-спектрометрии Рисунок 1.

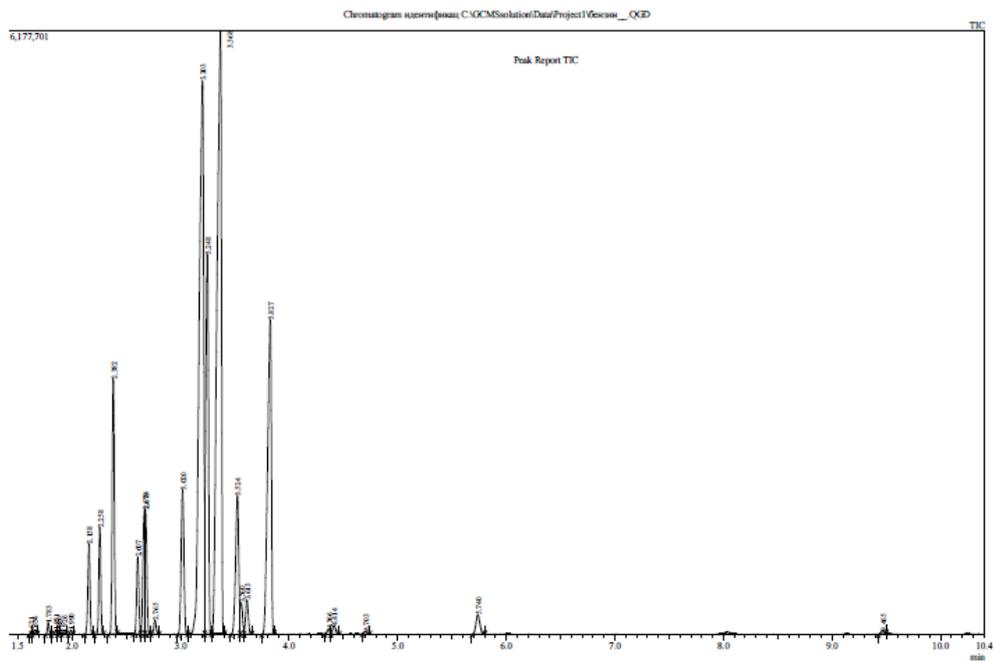


Рисунок 1 – Хромато-масс-спектр легкого прямогонного бензина

Приложение 4

**Величина топологических дескрипторов и сравнение справочных и
расчетных значений для моделей QSPR**

Таблица 1 – Величина топологических дескрипторов для ЦЧ алканов

Вещество	Формула	L	W	R
Пентан	C_5H_{12}	8	20	2,414
Гексан	C_6H_{14}	10	35	2,914
Гептан	C_7H_{16}	12	56	3,414
Октан	C_8H_{18}	14	84	3,914
Нонан	C_9H_{20}	16	120	4,414
Декан	$C_{10}H_{22}$	18	165	4,914
Ундекан	$C_{11}H_{24}$	20	220	5,414
2-Метилпентан	C_6H_{14}	10	32	2,770
2-Метилгексан	C_7H_{16}	12	52	3,270
2-Метилгептан	C_8H_{18}	14	79	3,770
3-Метилгептан	C_8H_{18}	14	76	3,808
4-Метилгептан	C_8H_{18}	14	75	3,808
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	71	3,516
2,3-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	70	3,618
2,4-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	71	3,664
2,5-Диметилгексан	C_8H_{18}	14	74	3,626
2-Метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	14	67	3,719
2-Метилоктан	C_9H_{20}	16	114	4,270
3-Метилоктан	C_9H_{20}	16	110	4,308
4-Метилоктан	C_9H_{20}	16	108	4,308
2-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	18	158	4,770
3-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	18	153	4,808
4-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	18	150	4,808
5-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	18	149	4,808
2,2-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	18	146	4,561
2,3-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	18	143	4,681
4,5-Диэтилоктан	$C_{12}H_{26}$	22	214	5,794

Таблица 2 – Сравнение справочных и расчетных значений ЦЧ для алканов (базовая выборка)

Вещество	Формула	ЦЧ(спр.), ед.	ЦЧ(расч.), ед.	$\Delta_{абс}$ ед.	ε , %
Пентан	C_5H_{12}	30,00	30,00	0,00	0,00
Гептан	C_7H_{16}	56,30	55,26	1,04	1,85
Октан	C_8H_{18}	63,80	63,97	0,17	0,27
Нонан	C_9H_{20}	73,00	70,62	2,38	3,26
Декал	$C_{10}H_{22}$	76,90	77,41	0,51	0,66
2-Метилгексан	C_7H_{16}	35,10	34,54	0,56	1,60
3-Метилгептан	C_8H_{18}	26,90	24,81	2,09	7,78
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	42,40	43,33	0,93	2,19
2-Метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	12,90	10,04	2,86	22,17
3-Метилоктан	C_9H_{20}	35,40	32,55	2,85	8,06
4-Метилоктан	C_9H_{20}	35,40	36,19	0,79	2,23
3-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	42,60	41,52	1,08	2,53
4-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	42,60	41,53	1,07	2,51
5-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	42,60	43,53	0,93	2,18
2,2-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	37,80	38,50	0,70	1,85
2,3-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	38,60	39,33	0,73	1,89
4,5-Диэтилоктан	$C_{12}H_{26}$	20,00	20,08	0,08	0,39
Среднее значение				1,1	3,61

где $\Delta_{абс}$ – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Таблица 3 – Величина топологических дескрипторов для ЦЧ замещенных циклоалканов

Вещество	Брутто- формула	L	W	N
1	2	3	4	5
1,1,2-триметилциклогексан	C_9H_{18}	18	80	72

1	2	3	4	5
1,3-диметилциклогексан	C_8H_{16}	16	61	64
1,цис-2,транс-3-триметилциклогексан	C_9H_{18}	18	82	72
1,цис-2-диметилциклогексан	C_8H_{16}	16	60	64
1,цис-2-диметилциклопропан	C_5H_{10}	10	16	40
1,цис-3-диметилциклогексан	C_8H_{16}	16	61	64
1,цис-3-диметилциклопентан	C_7H_{14}	14	41	56
1,цис-2,транс-4-триметилциклогексан	C_9H_{18}	18	84	72
1,транс-2-диметилциклогексан	C_8H_{16}	16	60	64
1,транс-4-диметилциклогексан	C_8H_{16}	16	62	64
1-метил-1-этилциклогексан	C_9H_{18}	18	84	72
1-метил-цис-2-н-пропилциклогексан	$C_{10}H_{20}$	20	121	80
1-метил-транс-2-н-пропилциклогексан	$C_{10}H_{20}$	20	121	80
3-циклогексилгексан	$C_{12}H_{24}$	24	206	96
циклопентилциклопентан	$C_{10}H_{20}$	22	115	80
изопропилциклогексан	C_9H_{18}	18	88	72
метилциклогексан	C_7H_{14}	14	42	56
метилциклопентан	C_6H_{12}	12	26	48
трет-бутилциклогексан	$C_{10}H_{20}$	20	114	80

Таблица 4 – Сравнение справочных и расчетных значений ЦЧ для замещенных циклоалканов (базовая выборка)

Вещество	Формула	ЦЧ (спр.), ед.	ЦЧ (расч.), ед.	$\Delta_{абс}$, ед.	ϵ , %
1	2	3	4	5	6
1,1,2-триметилциклогексан	C_9H_{18}	29	28,9	0,1	0,4
1,3-диметилциклогексан	C_8H_{16}	31	31,3	0,3	1,1
1,цис-2,транс-3- триметилциклогексан	C_9H_{18}	30	30,3	0,3	1,2

Продолжение Таблицы 4

1	2	3	4	5	6
1,цис-2-диметилциклогексан	C_8H_{16}	30	30,6	0,6	2,0
1,цис-2-диметилциклопропан	C_5H_{10}	17	17,3	0,3	1,9
1,цис-3-диметилциклогексан	C_8H_{16}	31	31,3	0,3	1,1
1,цис-3-диметилциклопентан	C_7H_{14}	27	27,9	0,9	3,4
1,транс-2-диметилциклогексан	C_8H_{16}	29	30,6	1,6	5,5
1,транс-4-диметилциклогексан	C_8H_{16}	32	32,1	0,1	0,3
1-метил-1-этилциклогексан	C_9H_{18}	34	31,8	2,2	6,4
1-метил-цис-2-н-пропилциклогексан	$C_{10}H_{20}$	38	37,1	0,9	2,3
1-метил-транс-2-н-пропилциклогексан	$C_{10}H_{20}$	36	37,1	1,1	3,1
3-циклогексилгексан	$C_{12}H_{24}$	38	37,9	0,1	0,2
циклопентилциклопентан	$C_{10}H_{20}$	52	52,0	0,0	0,0
изопропилциклогексан	C_9H_{18}	35	34,8	0,2	0,7
метилциклогексан	C_7H_{14}	30	28,7	1,3	4,4
метилциклопентан	C_6H_{12}	24	23,2	0,8	3,3
трет-бутилциклогексан	$C_{10}H_{20}$	31	32,1	1,1	3,6
Среднее значение				0,8	2,7

где Δ_{abs} – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Таблица 5 – Величина топологических дескрипторов для ЦЧ замещенных аренов

Вещество	Брутто- Формула	L	W	N
1	2	3	4	5
1,2,3-триметилбензол	C_9H_{12}	18	66,0	66
1,2,4-триметилбензол	C_9H_{12}	18	67,0	66
1,2-диэтил-3-метилбензол	$C_{11}H_{16}$	22	126,0	82
1,2-диметилбензол	C_8H_{10}	16	58,0	58
1,3-диэтилбензол	$C_{10}H_{14}$	20	101,5	74
1,3-диметилбензол	C_8H_{10}	16	56,0	58
1,2,3,5-тетраметилбензол	$C_{10}H_{14}$	20	89,5	74

Продолжение Таблицы 5

1	2	3	4	5
1-метил-2-аллилбензол	C ₁₀ H ₁₂	20	97,5	72
1-метил-3-этилбензол	C ₉ H ₁₂	18	72,0	66
1-метил-3-пропилбензол	C ₁₀ H ₁₄	20	105,0	74
1-метил-4-этилбензол	C ₉ H ₁₂	18	73,0	66
аллилбензол	C ₉ H ₁₀	18	75,0	64
этилбензол	C ₈ H ₁₀	16	51,5	58
изопропилбензол	C ₉ H ₁₂	18	73,0	66
орто-ксилол	C ₈ H ₁₀	16	58,0	58
втор-пентилбензол	C ₁₁ H ₁₆	22	144,0	82
трет-бутилбензол	C ₁₀ H ₁₄	20	96,5	74
толуол	C ₇ H ₈	14	32,0	50

Таблица 6 – Сравнение справочных и расчетных значений ЦЧ для замещенных аренов (базовая выборка)

Вещество	Формула	ЦЧ (спр.), ед.	ЦЧ (расч.), ед.	$\Delta_{абс}$, ед.	ϵ , %
1	2	3	4	5	6
1,2,3-триметилбензол	C ₉ H ₁₂	5	4,9	0,1	1,6
1,2,4-триметилбензол	C ₉ H ₁₂	5	5,1	0,1	1,3
1,2-диэтил-3-метилбензол	C ₁₁ H ₁₆	6	5,9	0,1	2,2
1,2-диметилбензол	C ₈ H ₁₀	7	6,6	0,4	5,4
1,3-диэтилбензол	C ₁₀ H ₁₄	7	6,8	0,2	3,2
1,3-диметилбензол	C ₈ H ₁₀	6	6,4	0,4	7,4
1,2,3,5-тетраметилбензол	C ₁₀ H ₁₄	3	2,9	0,1	4,5
1-метил-2-аллилбензол	C ₁₀ H ₁₂	4	4,0	0,0	1,2
1-метил-3-этилбензол	C ₉ H ₁₂	6	5,9	0,1	1,7
1-метил-4-этилбензол	C ₉ H ₁₂	6	6,1	0,1	1,4

Продолжение Таблицы 6

1	2	3	4	5	6
аллилбензол	C_9H_{10}	5	5,0	0,0	1,0
этилбензол	C_8H_{10}	6	6,1	0,1	2,2
изопропилбензол	C_9H_{12}	6	6,1	0,1	1,4
орто-ксилол	C_8H_{10}	7	6,6	0,4	5,4
втор-пентилбензол	$C_{11}H_{16}$	16	16,1	0,1	0,6
трет-бутилбензол	$C_{10}H_{14}$	5	5,0	0,0	0,8
Среднее значение				0,2	3,4

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, ед. ε – относительная погрешность, %

Таблица 7 – Величина топологических дескрипторов для температур вспышек алканов

Вещество	Формула	W	R	N
1	2	3	4	5
Этан	C_2H_6	1	1,000	18
н-пентан	C_5H_{12}	20	2,414	42
н-октан	C_8H_{18}	84	3,914	66
н-нонан	C_9H_{20}	120	4,414	74
н-декан	$C_{10}H_{22}$	165	4,914	82
н-ундекан	$C_{11}H_{24}$	220	5,414	90
н-тридекан	$C_{13}H_{28}$	364	6,414	106
н-тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	455	6,914	114
н-пентадекан	$C_{15}H_{32}$	560	7,414	122
2,4,5-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	130	4,575	82
3-этил-2,4-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	122	4,629	82
4-этил-3,3-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	118	4,580	82
2,3,4,4-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	116	4,415	82
4-этил-3-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	129	4,757	82

Продолжение Таблицы 7

1	2	3	4	5
3-этил-5-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	133	4,740	82
4-этил-2-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	134	4,702	82
2,3,3-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	127	4,504	82
3,4,4-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	122	4,542	82
3,3,5-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	126	4,515	82
3-этил-2,5-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	127	4,575	82
2,3,3,4-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	115	4,425	82
2,2,3,5-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	123	4,337	82
3-этил-4-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	130	4,757	82
3-этил-3,4-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	117	4,603	82
2,3,3,5-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	120	4,360	82
4-этил-2,3-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	123	4,629	82
3-этил-2,3,4-триметилпентан	$C_{10}H_{22}$	112	4,447	82
2,4,4-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	127	4,477	82
2,4-диметил-3-изопропилпентан	$C_{10}H_{22}$	117	4,464	82
2,2,6-триметиллоктан	$C_{11}H_{24}$	184	4,955	90
2,5,6-триметиллоктан	$C_{11}H_{24}$	178	5,075	90
5-метилдекан	$C_{11}H_{24}$	200	5,308	90
2,6,6-триметиллоктан	$C_{11}H_{24}$	180	4,977	90
2-метил-6-этилоктан	$C_{11}H_{24}$	188	5,202	90
5-пропилнонан	$C_{12}H_{26}$	238	5,846	98
4-метилундекан	$C_{12}H_{26}$	265	5,808	98
2,9-диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	268	5,626	98
5-метилундекан	$C_{12}H_{26}$	262	5,308	98
2,7-диметил-3-этилоктан	$C_{12}H_{26}$	232	5,575	98
2,3,6,7-тетраметилоктан	$C_{12}H_{26}$	226	5,447	98
2,4-диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	253	5,664	98

Продолжение Таблицы 7

1	2	3	4	5
3-метилундекан	$C_{12}H_{26}$	270	5,808	98
2,2-диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	336	6,061	106
2-метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	444	6,770	114
3-метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	538	7,308	122
2-метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	667	7,770	130
2-метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	802	8,270	138
3-метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	1298	9,808	162

Таблица 8 – Сравнение справочных и расчетных значений температур вспышки для алканов (базовая выборка)

Вещество	Формула	$T_{всп}$ (спр.), К	$T_{всп}$ (расч.), К	$\Delta_{абс}$ К.	ε , %
1	2	3	4	5	6
Этан	C_2H_6	121	123,5	2,48	2,05
н-пентан	C_5H_{12}	229	221,9	7,09	3,10
н-октан	C_8H_{18}	287	289,0	1,99	0,69
н-нонан	C_9H_{20}	304	305,7	1,67	0,55
н-декан	$C_{10}H_{22}$	320	320,6	0,60	0,19
н-ундекан	$C_{11}H_{24}$	335	334,5	0,52	0,15
н-тридекан	$C_{13}H_{28}$	363	361,5	1,46	0,40
н-тетрадекан	$C_{14}H_{30}$	376	375,6	0,39	0,10
н-пентадекан	$C_{15}H_{32}$	388	390,3	2,31	0,59
2,4,5-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	314	314,5	0,45	0,14
3-этил-2,4-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	316	316,0	0,04	0,01
4-этил-3,3-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	316	315,0	1,01	0,32
2,3,4,4-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	313	311,8	1,22	0,39
4-этил-3-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	318	319,2	1,20	0,38

1	2	3	4	5	6
3-этил-5-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	317	318,4	1,41	0,44
4-этил-2-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	315	317,3	2,29	0,73
2,3,3-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	314	313,2	0,85	0,27
3,4,4-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	314	314,0	0,02	0,01
3,3,5-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	314	313,4	0,62	0,20
3-этил-2,5-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	313	314,6	1,56	0,50
2,3,3,4-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	314	311,9	2,06	0,66
2,2,3,5-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	310	310,8	0,79	0,25
3-этил-4-метилгептан	$C_{10}H_{22}$	317	319,1	2,13	0,67
3-этил-3,4-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	317	315,6	1,42	0,45
2,3,3,5-тетраметилгексан	$C_{10}H_{22}$	311	311,0	0,02	0,01
4-этил-2,3-диметилгексан	$C_{10}H_{22}$	316	316,0	0,01	0,00
3-этил-2,3,4-триметилпентан	$C_{10}H_{22}$	312	312,3	0,33	0,11
2,4,4-триметилгептан	$C_{10}H_{22}$	311	312,7	1,68	0,54
2,4-диметил-3-изопропилпентан	$C_{10}H_{22}$	310	312,6	2,60	0,84
2,2,6-триметиллоктан	$C_{11}H_{24}$	329	329,4	0,41	0,13
2,5,6-триметиллоктан	$C_{11}H_{24}$	331	330,6	0,39	0,12
5-метилдекан	$C_{11}H_{24}$	333	333,8	0,79	0,24
2,6,6-триметиллоктан	$C_{11}H_{24}$	330	329,5	0,46	0,14
2-метил-6-этилоктан	$C_{11}H_{24}$	332	332,4	0,36	0,11
5-пропилнонан	$C_{12}H_{26}$	350	349,8	0,17	0,05
4-метилундекан	$C_{12}H_{26}$	349	348,1	0,89	0,25
2,9-диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	347	347,0	0,03	0,01
5-метилундекан	$C_{12}H_{26}$	349	349,1	0,12	0,03
2,7-диметил-3-этилоктан	$C_{12}H_{26}$	348	346,9	1,08	0,31
2,3,6,7-тетраметилоктан	$C_{12}H_{26}$	348	346,5	1,52	0,44
2,4-диметилдекан	$C_{12}H_{26}$	348	347,4	0,64	0,18

Продолжение Таблицы 8

1	2	3	4	5	6
3-метилундекан	$C_{12}H_{26}$	350	347,9	2,13	0,61
2,2-диметилундекан	$C_{13}H_{28}$	364	365,0	1,04	0,28
2-метилтридекан	$C_{14}H_{30}$	381	379,0	2,03	0,53
3-метилтетрадекан	$C_{15}H_{32}$	399	395,2	3,80	0,95
2-метилпентадекан	$C_{16}H_{34}$	414	414,7	0,74	0,18
2-метилгексадекан	$C_{17}H_{36}$	430	433,6	3,63	0,84
3-метилнонадекан	$C_{20}H_{42}$	478	477,1	0,91	0,19
Среднее значение				1,28	0,42

где Δ_{abc} – абсолютная погрешность, $K. \varepsilon$ – относительная погрешность, %

Таблица 9 – Значения топологических дескрипторов одноатомных спиртов нормального и разветвленного строения

Одноатомные спирты	Формула	N	L
1	2	3	4
Метанол	CH_4O	18	5,28
Этанол	C_2H_6O	26	7,28
<i>n</i> -Пропанол	C_3H_8O	34	9,28
<i>n</i> -Бутанол	$C_4H_{10}O$	42	11,28
<i>n</i> -Пентанол	$C_5H_{12}O$	50	13,28
<i>n</i> -Гексанол	$C_6H_{14}O$	58	15,28
<i>n</i> -Гептанол	$C_7H_{16}O$	66	17,28
<i>n</i> -Октанол	$C_8H_{18}O$	74	19,28
<i>n</i> -Нонанол	$C_9H_{20}O$	82	21,28
<i>n</i> -Деканол	$C_{10}H_{22}O$	90	23,28
<i>n</i> -Ундеканол	$C_{11}H_{24}O$	98	25,28
<i>n</i> -Додеканол	$C_{12}H_{26}O$	106	27,28
<i>n</i> -Тридеканол	$C_{13}H_{28}O$	114	29,28
<i>n</i> -Тетрадеканол	$C_{14}H_{30}O$	122	31,28

Продолжение таблицы 9

1	2	3	4
<i>n</i> -Пентадеканол	$C_{15}H_{32}O$	130	33,28
<i>n</i> -Гексадеканол	$C_{16}H_{34}O$	138	35,28
<i>n</i> -Октадеканол	$C_{18}H_{38}O$	154	39,28
<i>n</i> -Нонадеканол	$C_{19}H_{40}O$	162	41,28
2-Метил-1-пропанол	$C_4H_{10}O$	42	11,28
2-Пентанол	$C_5H_{12}O$	50	13,28
3-Пентанол	$C_5H_{12}O$	50	13,28
2-Метил-1-бутанол	$C_5H_{12}O$	50	13,28
2-Этил-1-бутанол	$C_6H_{14}O$	58	15,28
2-Гексанол	$C_6H_{14}O$	58	15,28
2-Метил-1-пентанол	$C_6H_{14}O$	58	15,28
3,3-Диметил-1-бутанол	$C_6H_{14}O$	58	15,28
4-Метил-2-пентанол	$C_6H_{14}O$	58	15,28
2-Гептанол	$C_7H_{16}O$	66	17,28
2,3,4-Триметил-1-пентанол	$C_8H_{18}O$	74	19,28
2,2,4-Триметил-1-пентанол	$C_8H_{18}O$	74	19,28
2-Октанол	$C_8H_{18}O$	74	19,28
2-Этил-1-гексанол	$C_8H_{18}O$	74	19,28
Изооктанол	$C_8H_{18}O$	74	19,28
3-Метил-3-гептанол	$C_8H_{18}O$	74	19,28
5-Метил-3-гептанол	$C_8H_{18}O$	74	19,28
2,6,-Диметил-4-гептанол	$C_9H_{20}O$	82	21,28
8-Метил-1-нонанол	$C_{10}H_{22}O$	90	23,28
2-Додеканол	$C_{12}H_{26}O$	106	27,28
6-Додеканол	$C_{12}H_{26}O$	106	27,28

Таблица 10 – Сравнение справочных и расчетных значений температуры вспышки спиртов (базовая выборка)

Соединение	Формула	$T_{всп} (спр),$ К	$T_{всп} (расч),$ К	$\Delta_{абс},$ К	$\varepsilon,$ %
Метанол	CH ₄ O	283,7	283,3	0,4	0,15
Этанол	C ₂ H ₆ O	286,5	289,2	2,7	0,93
<i>n</i> -Пропанол	C ₃ H ₈ O	298,2	296,7	1,5	0,49
<i>n</i> -Гексанол	C ₆ H ₁₄ O	314,2	320,8	6,6	2,10
<i>n</i> -Нонанол	C ₉ H ₂₀ O	353,2	354,7	1,5	0,43
<i>n</i> -Ундеканол	C ₁₁ H ₂₄ O	386,2	379,3	6,9	1,80
<i>n</i> -Додеканол	C ₁₂ H ₂₆ O	400,0	391,6	8,4	2,09
<i>n</i> -Тетрадеканол	C ₁₄ H ₃₀ O	418,2	415,9	2,3	0,56
<i>n</i> -Пентадеканол	C ₁₅ H ₃₂ O	429,0	427,4	1,6	0,38
<i>n</i> -Гексадеканол	C ₁₆ H ₃₄ O	443,0	438,3	4,7	1,06
<i>n</i> -Октадеканол	C ₁₈ H ₃₈ O	458,2	457,7	0,5	0,12
<i>n</i> -Нонадеканол	C ₁₉ H ₄₀ O	464,0	465,8	1,8	0,39
2-Метил-1-пропанол	C ₄ H ₁₀ O	303,2	302,0	1,2	0,41
2-Пентанол	C ₅ H ₁₂ O	313,7	310,9	2,8	0,89
3-Пентанол	C ₅ H ₁₂ O	313,2	310,9	2,3	0,73
2-Метил-1-бутанол	C ₅ H ₁₂ O	303,2	310,9	7,7	2,54
2-Этил-1-бутанол	C ₆ H ₁₄ O	330,2	320,8	9,4	2,85
2-Гексанол	C ₆ H ₁₄ O	314,0	320,8	6,8	2,17
2-Метил-1-пентанол	C ₆ H ₁₄ O	318,2	320,8	2,6	0,82
4-Метил-2-пентанол	C ₆ H ₁₄ O	314,2	320,8	6,6	2,10
2-Гептанол	C ₇ H ₁₆ O	332,2	331,5	0,7	0,21
2-Этил-1-гексанол	C ₈ H ₁₈ O	350,2	342,9	7,3	2,09
Изооктанол	C ₈ H ₁₈ O	346,0	342,9	3,1	0,91
2,6-Диметил-4-гептанол	C ₉ H ₂₀ O	355,0	354,7	0,3	0,08
2-Додеканол	C ₁₂ H ₂₆ O	395,0	391,6	3,4	0,85
Среднее значение				3,72	1,09

где $\Delta_{абс}$ – абсолютная погрешность, К. ε – относительная погрешность, %

Приложение 5

Лабораторная работа по построению моделей структура-свойство

Применением метода структура свойство для оценки физико-химических свойств молекул углеводородного сырья

По результатам лабораторной работы студенты должны:

- Знать основные принципы расчета ФХС метода структура-свойство QSPR.
- Уметь представлять структуру молекул с помощью молекулярных графов и владеть основами метода QSPR.

Теоретические сведения

Поиск количественных соотношений структура-свойство — процедура построения моделей, позволяющих по структурам химических соединений, предсказывать их разнообразные свойства. За моделями, позволяющими прогнозировать физические и физикохимические свойства органических соединений, закрепилось англоязычное название Quantitative Structure-Property Relationship (QSPR).

Использование этих методов построено на соответствии свойств так называемой обучающей выборки и тестовой выборки, которые строятся на основе различных дескрипторов. Эти методики дают ряд преимуществ, которые сводятся к сокращению времени синтеза органических соединений.

Прогнозирование свойств химических соединений с помощью топологических индексов обладает рядом преимуществ: вычислительные модели экономически выгодны, так как исключают затраты на синтез соединений, не подвержены риску чрезмерного воздействия на окружающую среду во время тестирования. Также с помощью математических моделей можно отбирать те химические вещества, которые требуют дальнейшего тестирования. Это особенно важно, если есть недостаток экспериментальных данных для изучаемых химических веществ.

Задача QSPR включает в себя 3 основных этапа:

Для установления количественных соотношений между структурой и свойством/активностью соединений (QSPR/QSAR – анализ) применяются, как правило, три подхода:

1) Статистический подход.

Для его реализации нужна «обучающая» выборка соединений с известными значениями изучаемых свойств.

2) Подход, основанный на концепции молекулярного подобия.

Этот подход позволяет описывать молекулярные структуры графами, при предположении, что «близкие» структуры имеют «близкие» свойства.

3) Подход, в котором рассматривается качественная информация о структурных химических характеристиках дескрипторов и активности соединений. Этот подход использует методы нейронных сетей и специфические алгоритмы, включая метод фреймов, карты Кохрена и т.д.

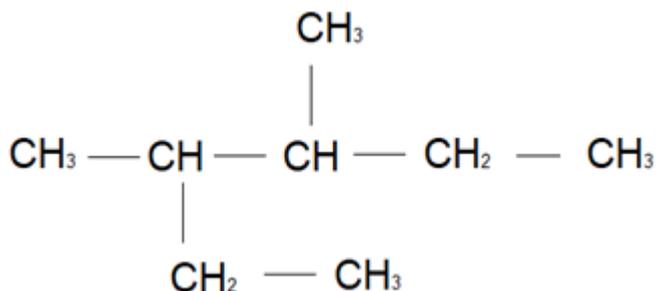
Первые два подхода в основном отличаются друг от друга по следующим признакам:

- 1) рассматриваемыми выборками соединений;
- 2) исследуемыми свойствами;
- 3) способами математического описания химических структур;
- 4) количественными мерами молекулярного подобия;
- 5) методами оценки свойств соединений на основе выбранной меры подобия.

Знание строения молекул необходимо для понимания их свойств, а также прогнозирования новых веществ с заранее заданными свойствами.

Для топологических расчетов топологических индексов применяются два типа матриц – смежности и расстояний, приведем примеры для различных классов углеводородов.

1) 2-этил-3-метилгептан



Матрица смежности

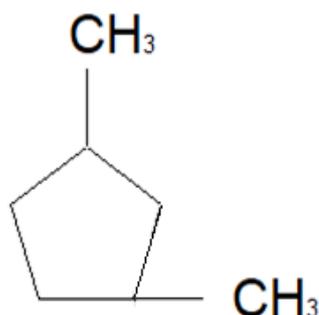
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	1	0	0	0	0	0	0
2	1	0	1	0	0	1	0	0
3	0	1	0	1	0	0	0	1
4	0	0	1	0	1	0	0	0
5	0	0	0	1	0	0	0	0
6	0	1	0	0	0	0	1	0
7	0	0	0	0	0	1	0	0
8	0	0	1	0	0	0	0	0

Матрица расстояний

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0	1	2	3	4	2	3	3
2	1	0	1	2	3	1	2	2
3	2	1	0	1	2	2	3	1
4	3	2	1	0	1	3	4	2
5	4	3	2	1	0	4	5	3
6	2	1	2	3	4	0	1	3
7	3	2	3	4	5	1	0	4
8	3	2	1	2	3	3	4	0

Рисунок 1 – Матрицы смежности и расстояний для молекулы 2-этил-3-метилгептана

2) 1,3-диметилциклопентан



Матрица смежности

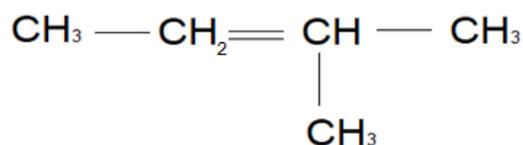
	1	2	3	4	5	6	7
1	0	1	0	0	1	1	0
2	1	0	1	0	0	0	0
3	0	1	0	1	0	0	1
4	0	0	1	0	1	0	0
5	1	0	0	1	0	0	0
6	1	0	0	0	0	0	0
7	0	0	1	0	0	0	0

Матрица расстояний

	1	2	3	4	5	6	7
1	0	1	2	2	1	1	3
2	1	0	1	2	2	2	2
3	2	1	0	1	2	3	1
4	3	2	1	0	1	4	2
5	1	2	2	1	0	2	3
6	1	2	3	3	2	0	4
7	3	2	1	2	3	4	0

Рисунок 2 – Матрицы смежности и расстояний для молекулы 1,3-диметилциклопентана

3) 3-метилбутен-2



Матрица смежности

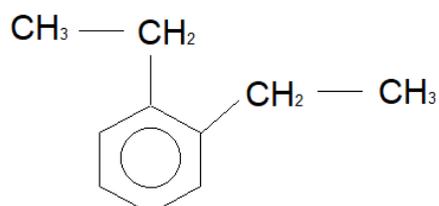
	1	2	3	4	5
1	0	1	0	0	0
2	1	0	1	0	0
3	0	1	0	1	1
4	0	0	1	0	0
5	0	0	1	0	0

Матрица расстояний

	1	2	3	4	5
1	0	1	1,5	2,5	2,5
2	1	0	0,5	1,5	1,5
3	1,5	0,5	0	0,5	1
4	2,5	1,5	1	0	2
5	2,5	1,5	1	2	0

Рисунок 3 – Матрицы смежности и расстояний для молекулы 3-метилбутена-2

4) 1,2-диэтилбензол



Матрица смежности

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0
2	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0
3	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0
6	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
7	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
9	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1
10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Матрица расстояний

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	1	1,5	2	1,5	0,5	1	2	2	3
2	1	0	0,5	1,5	2	1,5	2	3	1	2
3	1,5	0,5	0	1	1,5	2	2,5	3,5	1,5	2,5
4	2	1,5	1	0	0,5	1,5	3	4	2,5	3,5
5	1,5	2	1,5	0,5	0	1	2,5	3,5	3	4
6	0,5	1,5	2	1,5	1	0	1,5	2,5	2,5	3,5
7	1	2	2,5	3	2,5	1,5	0	1	3	4
8	2	3	3,5	4	3,5	2,5	1	0	4	5
9	2	1	1,5	2,5	3	2,5	3	4	0	1
10	3	2	2,5	3,5	4	3,5	4	5	1	0

Рисунок 4 – Матрицы смежности и расстояний для молекулы 1,2-диэтилбензола

В качестве характеристики протяженности углеродного скелета молекулы, влияющей на ОЧ, используем индекс Винера:

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

где W – индекс Винера;

n – число вершин в соответствующем молекуле графе;

d_{ij} – кратчайшее расстояние между вершинами i и j .

Для характеристики разветвленности молекул используется индекс Рандича, который характеризует разветвленность углеродного скелета и различается для изомеров углеводородов (индекс молекулярной связности), который вычисляется по формуле:

$$R = \sum_{\text{повсем ребрам}} \frac{1}{\sqrt{v_i \cdot v_j}} \quad (2)$$

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

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

Для учета электронов в молекуле топологический индекс равный сумме числа электронов (протонов) от каждого атома в молекуле.

$$N = 6x + 7y + 8z + n + 16q \quad (3)$$

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.

Построение моделей множественной регрессии включает несколько этапов:

- отбор факторных признаков;
- выбор формы линейной или нелинейной связи (уравнения регрессии);
- обеспечение достаточного объема совокупности для получения несмещенных оценок для обучающей выборки.

Выбор типа уравнения осложнен тем, что для любой формы зависимости выбирается целый ряд уравнений, который в определенной степени будет описывать эти связи.

Оптимальная зависимость определяется путем перебора различных соотношений «структура-свойство». Сущность данного подхода заключается в использовании специального алгоритма перебора, который обеспечивает выбор зависимостей с наименьшим отклонением расчетов от эксперимента. Статистическая проверка осуществляется на основе t -критерия Стьюдента и F -критерия Фишера-Снедекора.

Важным этапом построения уже выбранного уравнения множественной регрессии является отбор и последующее включение факторных признаков.

Наиболее приемлемым способом отбора факторных признаков является метод шаговой регрессии (шаговый регрессионный анализ). Сущность метода шаговой регрессии заключается в последовательном включении факторов в уравнение регрессии последующей проверки их значимости. Факторы поочередно вводятся в уравнение так называемым прямым методом. При проверке значимости введенного фактора определяется, насколько уменьшается сумма квадратов остатков и растет величина множественного коэффициента корреляции. Одновременно используется и обратный метод, т.е. исключение факторов, ставших незначимыми на основе t -критерия Стьюдента. Фактор является незначимым, если его включение в уравнение регрессии только изменяет значение коэффициентов регрессии, не уменьшая суммы квадратов остатков и не увеличивая их значения. Если при включении в модель соответствующего факторного признака величина множественного коэффициента корреляции увеличивается, а коэффициент регрессии не изменяется (или меняется незначительно), то данный признак существенен, и его включение в уравнение регрессии необходимо.

Если же при включении в модель факторного признака коэффициенты регрессии меняют не только величину, но и знаки, а множественный коэффициент корреляции не возрастает, то данный факторный признак признается нецелесообразным для включения в модель связи.

Модели «структура-свойство» (QSPR) задавались многофакторным уравнением регрессии:

$$z_i = a_0 + a_1 x_{i1} + a_2 x_{i2} + \dots + a_n x_{in} , \quad (4)$$

где z_i – прогнозируемое физико-химическое свойство углеводородов;
 x_{11} - x_{in} – топологические дескрипторы;
 a_0 - a_n – коэффициенты уравнения регрессии.

Применительно к исследованию ФХС, модель регрессии допускает физико-химическую интерпретацию. Для решения данной задачи в гомологических рядах молекул близких по структуре, представим некоторое физико-химическое свойство (Φ), как функцию двух и более переменных, зависящих от топологической структуры МГ,

отражающего изменение внутренней энергии молекул (параметр ε) и группа топологических дескрипторов, отражающих структуру (индекс I). В частном случае, считая свойства (Φ) непрерывной функцией двух переменных, разложим эту функцию в ряд Тейлора по степеням $(\varepsilon - \varepsilon_0)$, $(I - I_0)$ и некоторого остаточного члена R :

$$\Phi(\varepsilon, I) = \Phi(\varepsilon_0, I_0) + \left[\frac{\partial \Phi(\varepsilon_0, I_0)(\varepsilon - \varepsilon_0)}{\partial \varepsilon} + \frac{\partial \Phi(\varepsilon_0, I_0)(I - I_0)}{\partial I} \right] + \frac{1}{2!} \left[\frac{\partial^2 \Phi(\varepsilon_0, I_0)}{\partial I^2} (I - I_0)^2 + \frac{\partial^2 \Phi(\varepsilon_0, I_0)(\varepsilon - \varepsilon_0)}{\partial \varepsilon^2} + \frac{\partial^2 \Phi(\varepsilon_0, I_0)(\varepsilon - \varepsilon_0)(I - I_0)}{\partial I \partial \varepsilon} \right] + R(\varepsilon_0, I_0) \quad (5)$$

Разложение (5) представляет собой квадратичную функцию двух переменных:

$$\Phi(\varepsilon, I) = A_0 + D(\varepsilon - \varepsilon_0) + E(I - I_0) + \frac{1}{2} [A(\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + 2B(\varepsilon - \varepsilon_0)(I - I_0) + C(I - I_0)^2] + R(\varepsilon_0, I_0), \quad (6)$$

где A_0, D, E, A, B, C – коэффициенты;

R – остаточный член.

Для расчета множественной регрессии применяется MicrosoftExcelс включенной функцией пакет анализа.

Пример поиска модели структура-свойство

Задачей является разработка адекватной многофакторной QSPR модели прогнозирования цетановых чисел для различных углеводородов ряда алканов.

В качестве базовой выборки возьмем вещества из таблицы Д.1

Таблица 1 – Базовая выборка алканов для построения модели цетановых чисел

Вещество	Формула	ЦЧ(эксп.), ед.
1	2	3
Пентан	C_5H_{12}	30.00
Гептан	C_7H_{16}	56.30
Октан	C_8H_{18}	63.80
Нонан	C_9H_{20}	73.00
Декан	$C_{10}H_{22}$	76.90
2-Метилгексан	C_7H_{16}	35.10
3-Метилгептан	C_8H_{18}	26.90
2,2-Диметилгексан	C_8H_{18}	42.40
2-Метил-3-этилпентан	C_8H_{18}	12.90
3-Метилоктан	C_9H_{20}	35.40
4-Метилоктан	C_9H_{20}	35.40
3-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	42.60
4-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	42.60
5-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	42.60
2,2-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	37.80
2,3-Диметилоктан	$C_{10}H_{22}$	38.60
4,5-Диэтилоктан	$C_{12}H_{26}$	20.00

Для определения общего вида модели необходимо использовать функцию общего вида (6).

Для модели цетанового числа обозначим: set – цетановое число и представим полуэмпирическую модель QSPR в виде функции (7):

$$cet = a_0 + a_1 \frac{1}{N} + a_2 W + a_3 R + a_4 N + a_5 \frac{W}{R} + a_6 \frac{WN}{R} + a_7 \cdot \frac{W}{N} + a_8 R^2 \quad (7)$$

где cet – цетановое число

a_i , ($i = 0, \dots, 8$) – коэффициенты модели QSPR, полученные методом наименьших квадратов.

Следующим этапом необходимо рассчитать топологические индексы по формулам (1-3). В Таблице 2 представлены рассчитанные топологические индексы для базового ряда алканов.

Таблица 2 - Топологические индексы для алканов

Вещество	W	R	N
1	2	3	4
Пентан	20	2.414	42
Гептан	56	3.414	58
Октан	84	3.914	66
Нонан	120	4.414	74
Декан	165	4.914	82
2-Метилгексан	52	3.27	58
3-Метилгептан	79	3.77	66
2,2-Диметилгексан	71	3.516	66
2-Метил-3-этилпентан	67	3.719	66
3-Метилоктан	110	4.308	74
4-Метилоктан	108	4.308	74
3-Метилнонан	153	4.808	82
4-Метилнонан	150	4.808	82
5-Метилнонан	149	4.808	82
2,2-Диметилоктан	146	4.561	82
2,3-Диметилоктан	143	4.681	82
4,5-Диэтилоктан	214	5.794	98

Для начала поиска коэффициентов модели, методом множественной линейной регрессии необходимо активировать пакет анализа в настройках MSExcel (Рисунки 5–12).

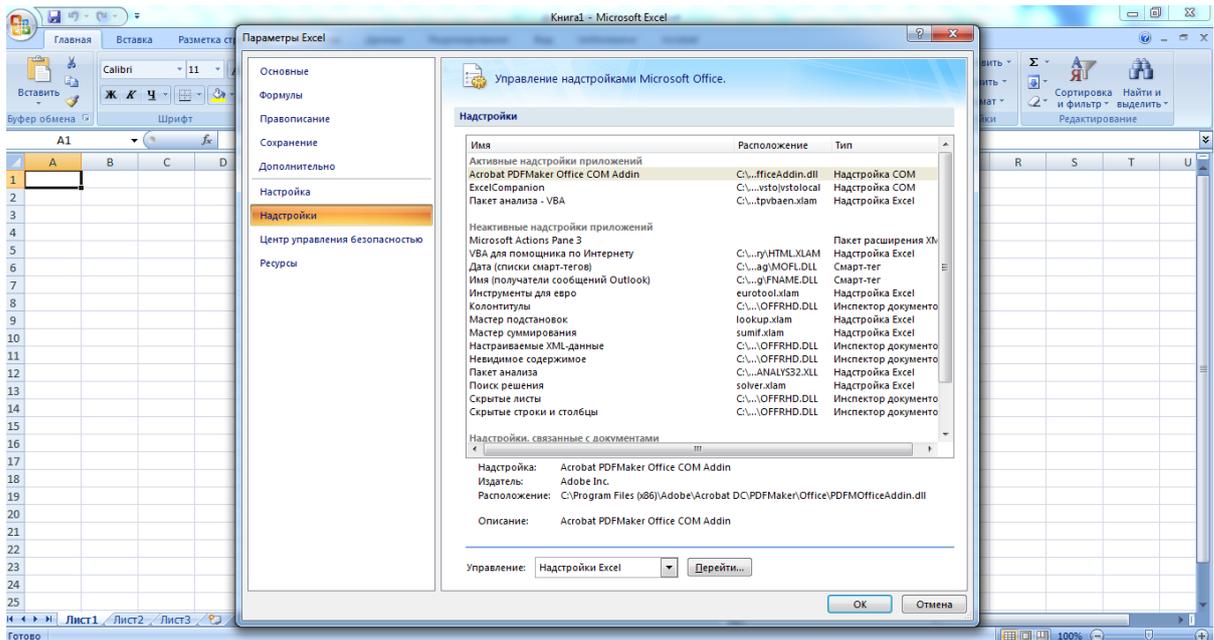


Рисунок 5 – Настройки MSExcel вызов окна параметры

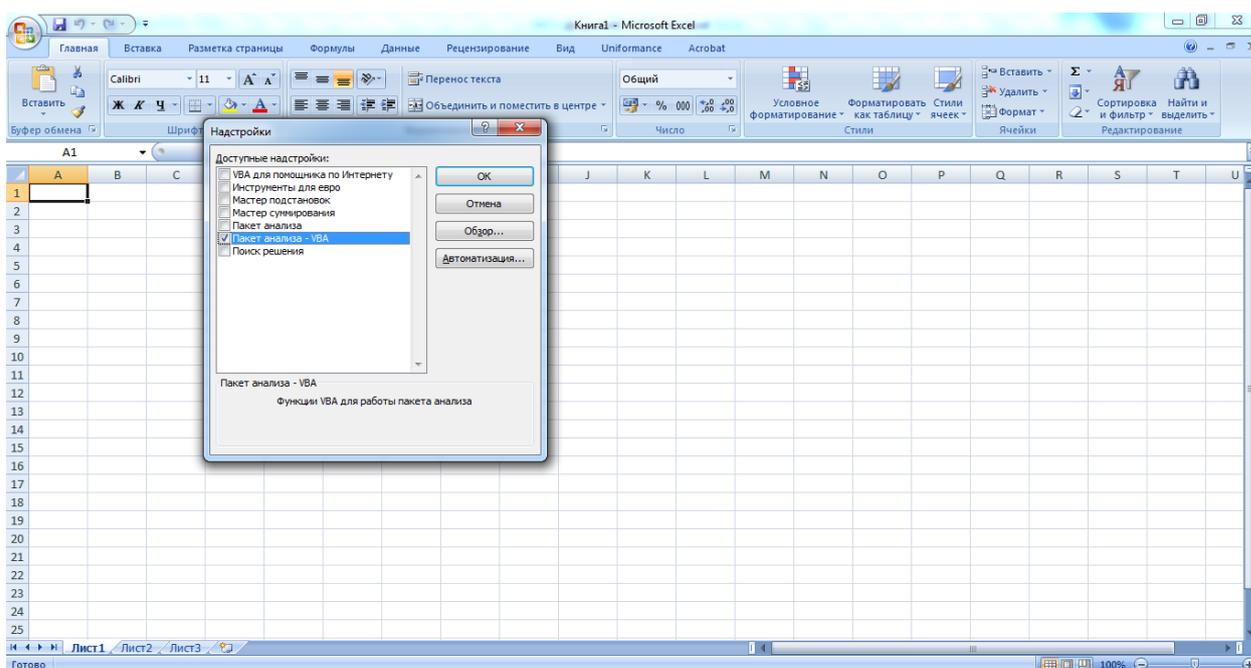


Рисунок 6 – Настройки MSExcel включение пакета анализа VBA

После активации в настройках необходимо подготовить исходный массив данных в формате

Название вещества	Свойство	Топологический индекс
-------------------	----------	-----------------------

Рисунок 7 – Формат исходного массива данных

Применительно к предлагаемой модели построим массив

Вещество	ЦЧ(эксп.), ед	1/N	W	R	N	W/R	W*N/R	W/N	R ²
Пентан	30	0.0238	20	2.414	42	8.285	347.97	0.4762	5.8274
Гептан	56.3	0.0172	56	3.414	58	16.403	951.38	0.9655	11.655
Октан	63.8	0.0152	84	3.914	66	21.461	1416.5	1.2727	15.319
Нонан	73	0.0135	120	4.414	74	27.186	2011.8	1.6216	19.483
Декан	76.9	0.0122	165	4.914	82	33.578	2753.4	2.0122	24.147
2-Метилгексан	35.1	0.0172	52	3.27	58	15.902	922.32	0.8966	10.693
3-Метилгептан	26.9	0.0152	79	3.77	66	20.955	1383	1.197	14.213
2,2-Диметилгексан	42.4	0.0152	71	3.516	66	20.193	1332.8	1.0758	12.362
2-Метил-3-этилпентан	12.9	0.0152	67	3.719	66	18.016	1189	1.0152	13.831
3-Метилоктан	35.4	0.0135	110	4.308	74	25.534	1889.5	1.4865	18.559
4-Метилоктан	35.4	0.0135	108	4.308	74	25.07	1855.2	1.4595	18.559
3-Метилнонан	42.6	0.0122	153	4.808	82	31.822	2609.4	1.8659	23.117
4-Метилнонан	42.6	0.0122	150	4.808	82	31.198	2558.2	1.8293	23.117
5-Метилнонан	42.6	0.0122	149	4.808	82	30.99	2541.2	1.8171	23.117
2,2-Диметилоктан	37.8	0.0122	146	4.561	82	32.011	2624.9	1.7805	20.803
2,3-Диметилоктан	38.6	0.0122	143	4.681	82	30.549	2505	1.7439	21.912
4,5-Диэтилоктан	20	0.0102	214	5.794	98	36.935	3619.6	2.1837	33.57

Рисунок 8 – Массив данных для MSExcel

После чего, используя пакет анализа, необходимо применить функцию регрессии

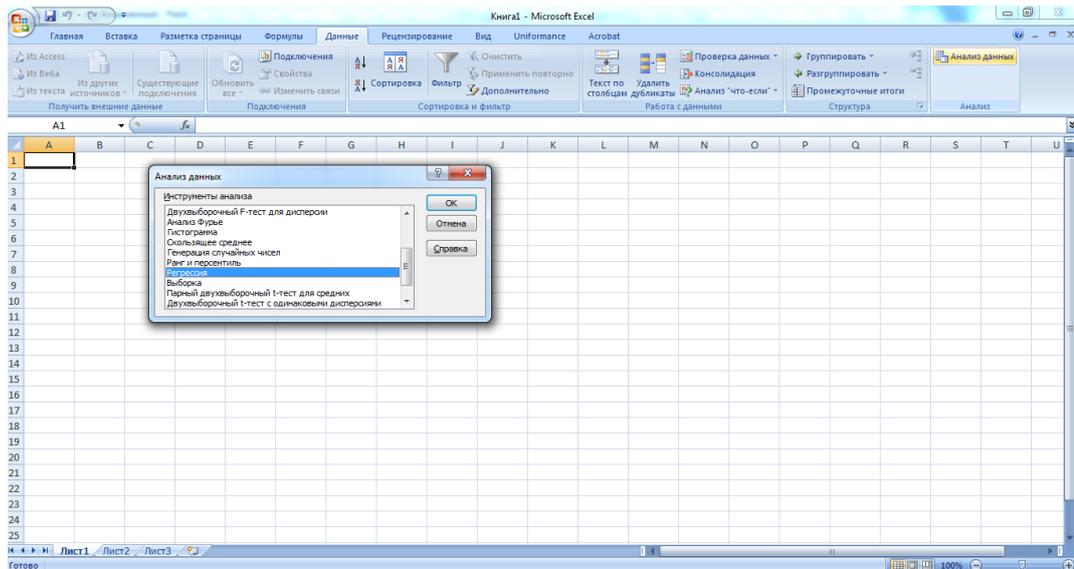


Рисунок 9 – Функция регрессии пакета анализа для MSExcel

Далее, в качестве интервала Y, выбирается физико-химическое свойство, а в качестве интервала X – группа топологических дескрипторов

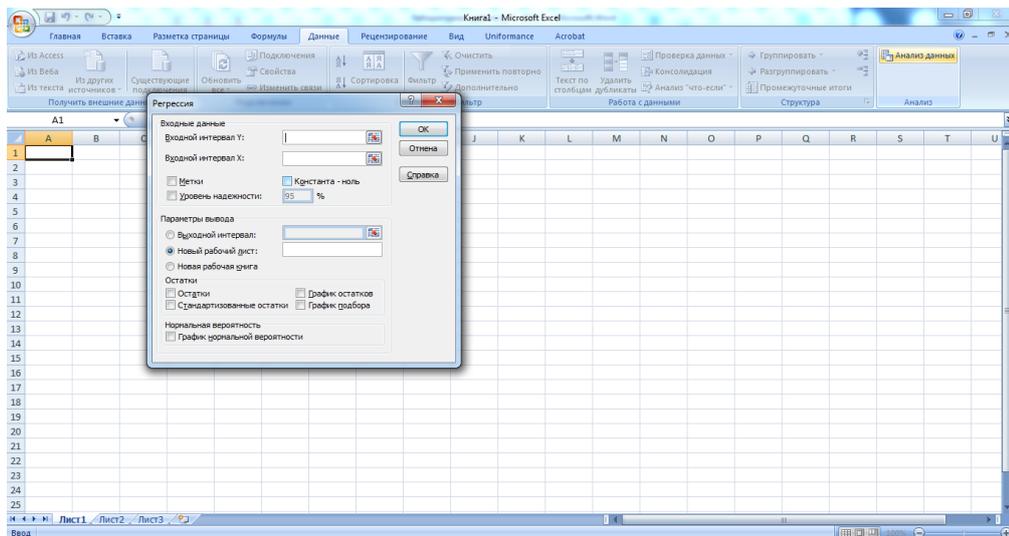


Рисунок 10 – Выбор параметров регрессии пакета анализа для MSExcel

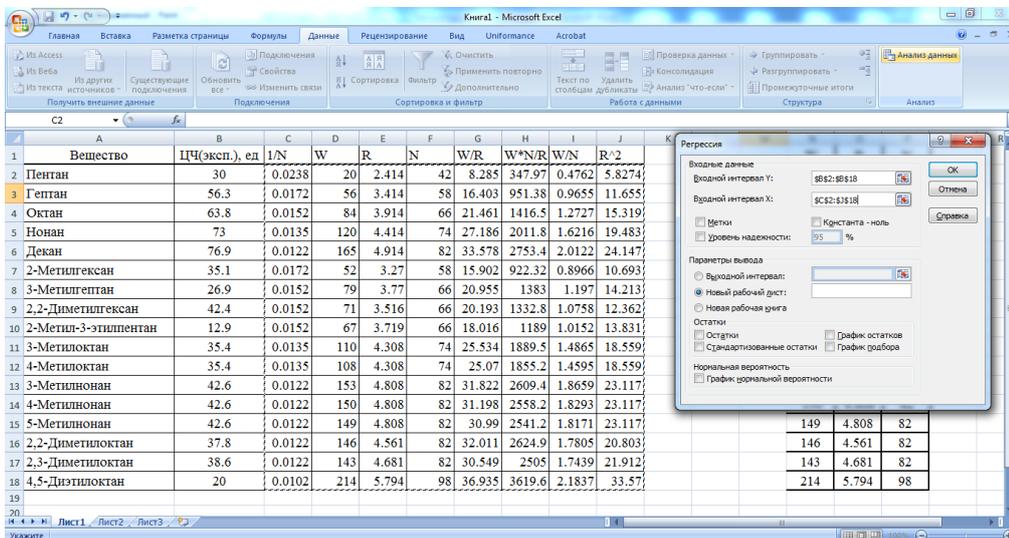


Рисунок 11 – Выбор входных данных регрессии пакета анализа для MSExcel

После применения функции регрессии получаем экран с результатами анализа

Регрессионная статистика							
Множественный R	0.966068451						
R-квадрат	0.933288251						
Нормированный R-квадрат	0.866576503						
Стандартная ошибка	6.278107625						
Наблюдения	17						
Дисперсионный анализ							
	df	SS	MS	F	Значимость F		
Регрессия	8	4411.242917	551.4053646	13.9898634	0.000588291		
Остаток	8	315.3170828	39.41463535				
Итого	16	4726.56					
Коэффициенты							
	Коэффициенты	Стандартная ошибка	t-статистика	P-значение	Нижние 95%	Верхние 95%	Нижние 95.0%
У-пересечение	3448.504522	699.0980914	4.93279064	0.001145408	-1836.381434	5060.82761	1836.381434
Переменная X 1	-54220.94617	12809.33624	-4.23292395	0.00286493	-83759.3285	-24682.56385	-83759.3285
Переменная X 2	-123.7523674	31.28769215	-3.955305071	0.004204616	-195.9019149	-51.60282001	-195.901915
Переменная X 3	-2993.59499	723.8382139	-4.135723884	0.003272575	-4662.768903	-1324.421076	-4662.7689
Переменная X 4	94.02055799	29.31849623	3.206868362	0.012482871	26.41198449	161.6291315	26.41198449
Переменная X 5	-756.9200286	203.2143774	-3.724736597	0.005831616	-1225.533223	-288.3068343	-1225.53322
Переменная X 6	6.53224371	1.691818344	3.861078665	0.004801583	2.630903618	10.4335838	2.630903618
Переменная X 7	14057.71897	3652.652879	3.848632606	0.004886994	5634.686332	22480.7516	5634.686332
Переменная X 8	159.5046895	35.09745158	4.54462311	0.001887676	78.56982112	240.4395579	78.56982112

Рисунок 12 – Результаты регрессии пакета анализа для MSExcel

Нужно обратить внимание на статистические характеристики (Таблица 3).

Таблица 3 – Статистические характеристики, применяемые в лабораторной работе

Множественный R	Коэффициент корреляции показывает, насколько адекватна модель. Необходимо получать модели с величиной $R > 0.9$
R-квадрат	Коэффициент детерминации показывает, насколько адекватна модель. Необходимо получать модели с величиной $R^2 > 0.8$
Стандартная ошибка	Чем ниже величина стандартной ошибки, тем более точные значения будет выдавать модель, в лабораторной работе допустима величина ниже 10.
F	Критерий Фишера, возможно определение адекватности модели при сравнении с табличным значением.
Коэффициенты	В данной таблице представлены коэффициенты модели
t-статистика	Если величина ниже по модулю, чем соответствующий коэффициент, то данный коэффициент можно отбросить, как незначимый.

В Таблице 4 приведены результаты обработки данных методом наименьших квадратов и соответствующие значения коэффициентов модели (59).

Таблица 4 – Коэффициенты модели (7)

a_n	ЦЧ, ед
a_0	3448.504522
a_1	-54220.94617
a_2	-123.7523674
a_3	-2993.59499
a_4	94.02055799
a_5	-756.9200286
a_6	6.53224371
a_7	14057.71897
a_8	159.5046895

Далее необходимо произвести расчет абсолютных и относительных ошибок для базового ряда алканов.

В Таблице 5 приведено сравнение экспериментальных и рассчитанных значений цетановых чисел алканов, а также абсолютная и относительная погрешность.

Таблица 5 – Сравнение экспериментальных и расчетных значений цетановых чисел для алканов

Вещество	Формула	ЦЧ(экс.), ед.	ЦЧ(расч.), ед.	$\Delta_{абс}$, ед.	ε , %
Пентан	C_5H_{12}	30.00	30.40	0.40	1.32
Октан	C_8H_{18}	63.80	63.40	0.40	0.62
Нонан	C_9H_{20}	73.00	76.94	3.94	5.39
Декан	$C_{10}H_{22}$	76.90	75.89	1.01	1.32
3-Метиллоктан	C_9H_{20}	35.40	36.59	1.19	3.36
3-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	42.60	45.10	2.50	5.87
4-Метилнонан	$C_{10}H_{22}$	42.60	40.12	2.48	5.83
2,2-Диметиллоктан	$C_{10}H_{22}$	37.80	39.89	2.09	5.54
2,3-Диметиллоктан	$C_{10}H_{22}$	38.60	37.90	0.70	1.80
4,5-Диэтиллоктан	$C_{12}H_{26}$	20.00	20.95	0.95	4.75

где $\Delta_{абс}$ – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Для того, чтобы определить, с какой степенью точности регрессионное уравнение (7) аппроксимирует исходные данные, нами был вычислен коэффициент детерминации $R^2 = 0.933$. Поскольку $R^2 > 0.9$, можно утверждать, что модель в целом адекватно позволяет прогнозировать цетановые числа. Для характеристики качества модели QSPR был вычислен коэффициент множественной корреляции $R = 0.966$, подтверждающий сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их цетановым числом.

Небольшое значение стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенной модели.

Далее необходимо произвести расчет абсолютных и относительных ошибок для тестовой выборки ряда алканов.

Прогноз для алканов, не входящих в базовый ряд, представлен контрольной выборкой в Таблице 6.

Таблица 6 – Сравнение справочных и расчетных значений цетановых чисел для алканов, не входящих в базовый ряд

Вещество	Формула	ЦЧ(спр.), ед.	ЦЧ(расч.), ед.	$\Delta_{абс}$, ед.	ε , %
1	2	3	4	5	6
3-Этилдекан	$C_{12}H_{26}$	47.00	48.13	1.13	2.40
4-Пропилдекан	$C_{13}H_{28}$	39.50	37.93	1.57	3.96
7-Бутилтридекан	$C_{17}H_{36}$	70.00	69.57	0.43	0.62
9-Метилгептадекан	$C_{18}H_{38}$	66.00	66.19	0.19	0.28
2,4-Диметилпентан	C_7H_{16}	29.00	27.92	1.08	3.73
Додекан	$C_{12}H_{26}$	87.60	84.34	3.26	3.73
Тридекан	$C_{13}H_{28}$	90.00	92.78	2.78	3.09
2,6-Диметилгептан	C_9H_{20}	32.60	33.30	0.70	2.14

где $\Delta_{абс}$ – абсолютная погрешность, ед., ε – относительная погрешность, %

Из Таблицы 6 следует, что абсолютные ошибки для контрольной выборки находятся в интервале $0.19 \leq \Delta_{абс} \leq 3.26$ ед, относительные – в интервале $0.28 \leq \varepsilon \leq 3.96$ %. Это

означает, что модель (7) позволяет осуществлять прогноз цетановых чисел углеводородов ряда алканов, входящих в состав дизельных фракций нефти.

Варианты заданий представлены в Таблицах 7-10.

Таблица 7 – Моделирование «структура-свойство» октановых чисел

Вещество	ОЧ, ед	Вещество	ОЧ, ед
<i>Вариант 1</i>		<i>Вариант 2</i>	
Этан	107.1	3-Метилпентан	74.5
Пропан	105.7	3-Метилгексан	52
Бутан	93.6	2,2-Диметилпентан	92.8
3-Метилгептан	26.8	2,2,3-Триметилбутан	112.1
2,2-Диметилгексан	72.5	3-Метил-3-этилпентан	80.8
2,3-Диметилгексан	71.3	2,2,4-Триметилпентан	109.6
2,4-Диметилгексан	65.2	2,3,3-Триметилпентан	106.1
2,5-Диметилгексан	55.5	2,3,4-Триметилпентан	102.7
2-Метилпропан	102.1	2,2-Диметилгептан	50.3
2-Метилбутан	93	2-Метилбутан	93
<i>Вариант 3</i>		<i>Вариант 4</i>	
2,3,3-триметил-1-бутен	108	4-метил-транс-2-пентен	98
2,3,3-триметил-1-пентен	105	5-метил-транс-2-гексен	90
2,3-диметил-1-бутен	102	транс-3-гексен	92
2,3-диметил-1-пентен	98	этен	97.3
2,5-диметил-2-гексен	95	пропен	101.8
2-метил-1-гексен	86	1-бутен	98.8
3,4-диметил-цис-2-пентен	101	2-бутен	101.6
3-метил-транс-2-пентен	97	2-метил-1-бутен	98.3
4-метил-1-гексен	86	3-метил-1-бутен	97.5
4-метил-транс-2-гексен	94	2-метил-2-бутен	97.3
<i>Вариант 5</i>		<i>Вариант 6</i>	
2-гексен	92.7	1,2,3-триметилбензол	108
3-гексен	94	1,2,4-триметилбензол	110
2-метил-1-пентен	94.2	1,2-диэтил-3-метилбензол	106
3-метил-1-пентен	96	1,2-диметилбензол	109
2-метил-2-пентен	95.7	1,3-диэтилбензол	113
3-метил-2-пентен	97.2	1,3-диметилбензол	115
4-метил-2-пентен	98.9	1,4-диэтилбензол	109
2-этил-1-бутен	99.3	1,2,3,5-тетраметилбензол	109
3-гептен	90	1-метил-2-аллилбензол	92
2-метил-2-гексен	92	1-метил-3-этилбензол	113
<i>Вариант 7</i>		<i>Вариант 8</i>	
1-метил-3-пропилбензол	110	толуол	111
1-метил-4-этилбензол	114	бензол	101
аллилбензол	106	тетралин	96.5
этилбензол	112	1-метил-2-изопропилбензол	100.6
изопропилбензол	112	1-метил-2-пропилбензол	100.3
мезитилен	119	1-метил-4-изопропилбензол	101.4
орто-ксилол	109	1,3-диметил-4-этилбензол	100.6

Вещество	ОЧ, ед	Вещество	ОЧ, ед
втор-пентилбензол	97	1,3-диметил-5-этилбензол	102.7
стирол	107	н-бутилбензол	100.4
трет-бутилбензол	112	изобутилбензол	101.6
<i>Вариант 9</i>		<i>Вариант 10</i>	
1,3-диметилциклогексан	72	1,2,4-триметилциклогексан	75.9
1,цис-2-диметилциклогексан	77	изобутилциклогексан	36.7
1,цис-3,транс-5-триметилциклогексан	77	циклооктан	66
1,цис-3-диметилциклогексан	69	3-метил-1-этилциклогексан	55
1,цис-4-диметилциклогексан	68	4-метил-1-этилциклогексан	49
1,цис-2,транс-4-триметилциклогексан	77	1-метил-3-н-пропилциклогексан	35
1,транс-2-диметилциклогексан	77	метилциклогексан	76
1,транс-3-диметилциклогексан	72	трет-бутилциклогексан	96
1,транс-4-диметилциклогексан	65	циклогексан	84
изопропилциклогексан	54	1,2-диметилциклогексан	76

Таблица 8 – Моделирование “структура-свойство” температур вспышек

Вещество	T _{всп} , К	Вещество	T _{всп} , К
<i>Вариант 11</i>		<i>Вариант 12</i>	
Этан	121	3-этил-2,4-диметилгексан	316
н-пентан	229	4-этил-3,3-диметилгексан	316
н-октан	287	2,3,4,4-тетраметилгексан	313
н-нонан	304	4-этил-3-метилгептан	318
н-декан	320	3-этил-5-метилгептан	317
н-ундекан	335	4-этил-2-метилгептан	315
н-тридекан	363	2,3,3-триметилгептан	314
н-тетрадекан	376	3,4,4-триметилгептан	314
н-пентадекан	388	3,3,5-триметилгептан	314
2,4,5-триметилгептан	314	3-этил-2,5-диметилгексан	313
<i>Вариант 13</i>		<i>Вариант 14</i>	
2,3,3,4-тетраметилгексан	314	2,5,6-триметиллоктан	331
2,2,3,5-тетраметилгексан	310	5-метилдекан	333
3-этил-4-метилгептан	317	2,6,6-триметиллоктан	330
3-этил-3,4-диметилгексан	317	2-метил-6-этилоктан	332
2,3,3,5-тетраметилгексан	311	5-пропилнонан	350
4-этил-2,3-диметилгексан	316	4-метилундекан	349
3-этил-2,3,4-триметилпентан	312	2,9-диметилдекан	347
2,4,4-триметилгептан	311	5-метилундекан	349
2,4-диметил-3-изопропилпентан	310	2,7-диметил-3-этилоктан	348

Таблица 9 – Моделирование «структура-свойство» цетановых чисел

Вещество	ЦЧ, ед	Вещество	ЦЧ, ед
1	2	3	4
Вариант 15		Вариант 16	
Пентан	30.00	1,1,2-триметилциклогексан	29
Гептан	56.30	1,3-диметилциклогексан	31
Октан	63.80	1,цис-2,транс-3-триметилциклогексан	30
Нонан	73.00	1,цис-2-диметилциклогексан	30
Декан	76.90	1,цис-2-диметилциклопропан	17
2-Метилгексан	35.10	1,цис-3-диметилциклогексан	31
3-Метилгептан	26.90	1,цис-3-диметилциклопентан	27
2,2-Диметилгексан	42.40	1,цис-2,транс-4-триметилциклогексан	29
2-Метил-3-этилпентан	12.90	1,транс-2-диметилциклогексан	29
3-Метилоктан	35.40	1,транс-4-диметилциклогексан	32
Вариант 17		Вариант 18	
1,2,3-триметилбензол	5	1-метил-3-этилбензол	6
1,2,4-триметилбензол	5	1-метил-3-пропилбензол	9
1,2-диэтил-3-метилбензол	6	1-метил-4-этилбензол	6
1,2-диметилбензол	7	аллилбензол	5
1,3-диэтилбензол	7	этилбензол	6
1,3-диметилбензол	6	изопропилбензол	6
1,2,3,5-тетраметилбензол	3	орто-ксилол	7
1-метил-2-аллилбензол	4	втор-пентилбензол	16
1-метил-3-этилбензол	6	трет-бутилбензол	5
1-метил-3-пропилбензол	9	толуол	4

Таблица 10 – Моделирование “структура-свойство” коэффициентов теплопроводности

Вещество	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Вещество	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Вариант 19		Вариант 20	
н-гексан	0.1118	2-метилпентан	0.1019
н-гептан	0.1154	2-метилгексан	0.1055
н-октан	0.1190	2-метилгептан	0.1090
н-нонан	0.1226	2-метилоктан	0.1126
н-декан	0.1256	2-метилнонан	0.1162
н-ундекан	0.1292	2,2-диметилпентан	0.0926
н-додекан	0.1328	2,2-диметилгексан	0.0963
н-тридекан	0.1364	2,2-диметилгептан	0.0999
н-тетрадекан	0.1400	2,2-диметилоктан	0.1036
н-пентадекан	0.1436	2-метилдекан	0.1197

Контрольные вопросы

1. Дайте определение индексу Рандича и Винера.
2. Дайте определение индексу число электронов.
3. В чем заключается метод QSPR?
4. Изобразите матрицу расстояний для 1,2-диэтилбензола.
5. Изобразите матрицу смежности для 2-метилциклогексана.

Список источников

- М.Ю. Доломатов, О.С. Коледин, Э.А. Ковалева, Т.М. Аубекеров. Прогнозирование физико-химических свойств компонентов углеводородных систем с применением топологических дескрипторов. Монография. Серия “Бутлеровское наследие”. Книга 4. // Под ред. Е.Н. Офицера. – Казань: Издательство ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”. 2021. – 164с. ISBN 978-5-9902124-7-3
- Раевский О.А. Моделирование соотношений "структура-свойство". М.: *Добросвет* : КДУ. 2015. 288с.
- Т.И.Маджидов, И.И.Баскин, И.С.Антипин, А.А. Варнек «Введение в хемоинформатику. Компьютерное представление химических структур». Казань: Казан. ун-т, 2013, 174 с.

Приложение 6

Программа для расчета собственных значений и соответствующих дескрипторов молекулярных графов

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ФГБОУ ВО "УГНТУ")ул. Космонавтов, 1, г. Уфа, Республика Башкортостан, 450064. Тел.: (347) 242-03-70, <http://www.rusoil.net>, E-mail info@rusoil.net
ИНН 0277006179, ОГРН 1020203079016, ОКПО 02069450, КПП 027701001

17.03.2023 № 063-11/31

На № _____ от _____

СПРАВКА

о внедрении результатов диссертационной работы Коледина О.С. на тему
«Прогнозирование характеристик детонации углеводородов моторных топлив»

Разработанные математические модели для прогноза характеристик детонации индивидуальных углеводородов и бензинов, «Программа для расчета собственных значений и соответствующих дескрипторов молекулярных графов» и «Программа для расчёта октановых чисел исследовательским методом в многокомпонентных углеводородных средах» применяются студентами в учебном процессе по дисциплине «Моделирование химико-технологических процессов с участием углерода», курсовом и дипломном проектировании для направления подготовки 18.04.01 «Химическая технология» магистерская программа: Химия и технология функциональных углеродных материалов.

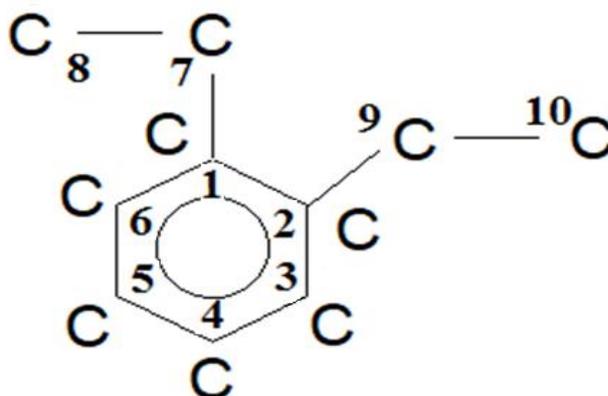
Проректор по учебной работе, д.т.н., профессор

И.Г. Ибрагимов

Ахметов А.Ф.
8(347)243-15-35
tngrusoil@mail.ru

Программа предназначена для расчета собственных значений и соответствующих дескрипторов молекулярных графов (хюккелевских параметров молекул). Для запуска программы на компьютере должна быть установлена программа PascalABC версии не ниже 3.4.2.

Для расчета собственных значений матрицы необходимо построить матрицу смежности на основе углеродного скелета молекулы, как представлено на Рисунке 1.



	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	1	0	0	0	1	1	0	0	0
2	1	0	1	0	0	0	0	0	1	0
3	0	1	0	1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	1	0	1	0	0	0	0	0
5	0	0	0	1	0	1	0	0	0	0
6	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0
7	1	0	0	0	0	0	0	1	0	0
8	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
9	0	1	0	0	0	0	0	0	0	1
10	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0

Рисунок 1 – Углеродный скелет и матрица смежности молекулы 1,2-диэтилбензола

Полученную матрицу смежности необходимо добавить в текстовый файл, находящийся в папке с программой, как показано на Рисунке 2.

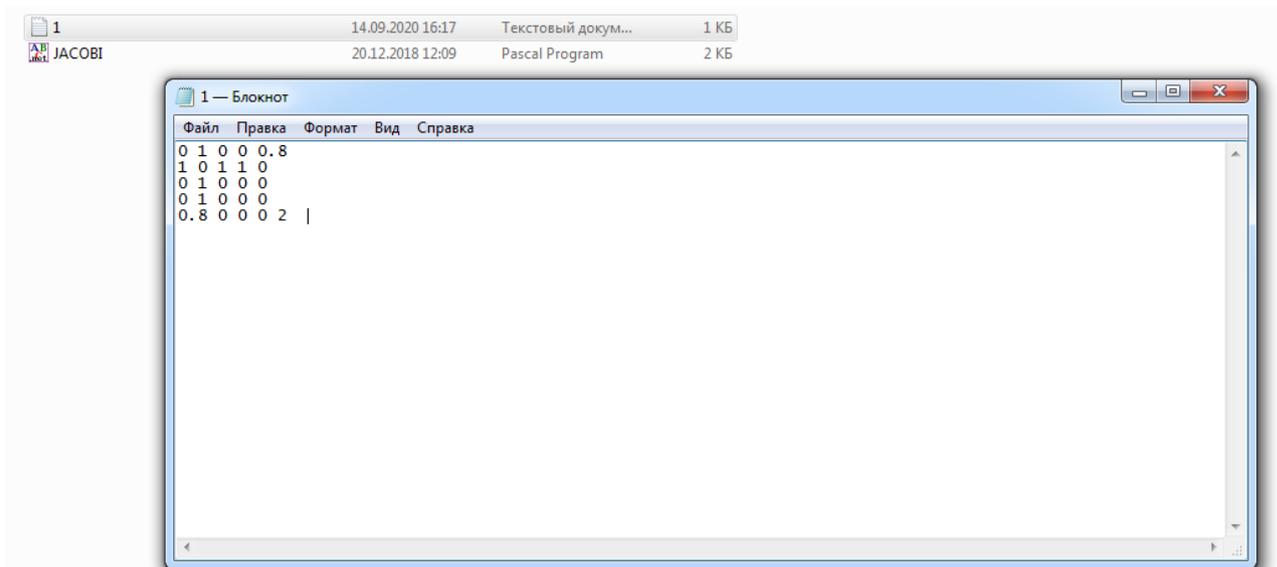


Рисунок 2 – Вспомогательный файл программы расчета собственных значений

Программу запускаем из интерфейса нажатием кнопки пуск, после чего задаем значение точности от 0 до 1, как представлено на Рисунке 3.

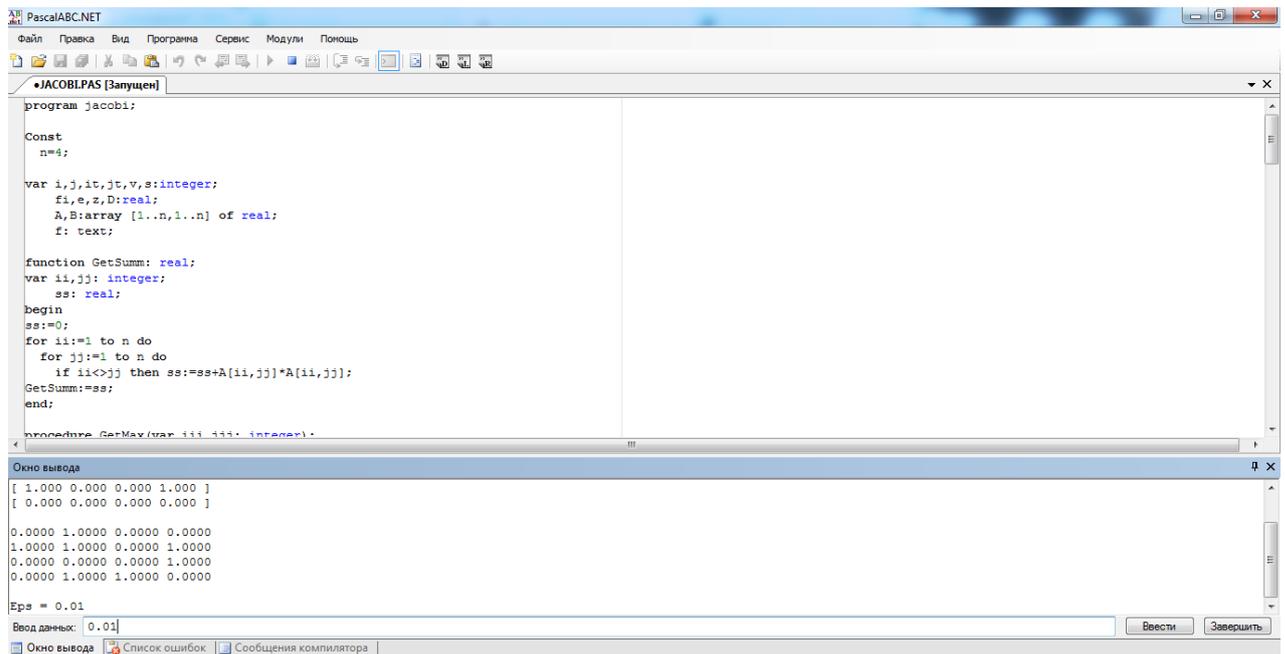


Рисунок 3 – Выбор точности в интерфейсе программы расчета собственных значений

Полученные результаты можно увидеть в окне вывода значений (Рисунок 4)

```

Окно вывода
A =
[ 0.000 1.000 0.000 0.000 ]
[ 0.000 0.000 1.000 0.000 ]
[ 0.000 0.000 0.000 1.000 ]
[ 0.000 0.000 0.000 0.000 ]

0.0000 1.0000 0.0000 0.0000
1.0000 0.0000 1.0000 0.0000
0.0000 1.0000 0.0000 1.0000
0.0000 0.0000 1.0000 0.0000

Ерз = 0.01

1.6180 0.0000 0.0000 0.0000
0.0000 0.6180 0.0000 0.0000
0.0000 0.0000 0.6180 0.0000
0.0000 0.0000 0.0000 1.6180

11 = 1.6180
12 = -0.6180
13 = 0.6180
14 = -1.6180
Индекс Спектра графа сумма квадратов собственных значений топологической матрицы 6.000
Дисперсия Хюккелевских энергетических уровней в молекуле1.500
Флуктуация Хюккелевских уровней в молекуле1.225
Z сумма абсолютных величин собственных значений 4.472
Среднее значение Хюккелевских уровней в молекуле1.118
Максимальное собственное значение 0.618
Минимальное собственное значение 1.618
MR сумма собственных значений 1 проверка данных по теореме Сакса если =0 то значение верно0.000
MRF сумма собственных значений L>0 2.236

Ввод данных:
Окно вывода | Список ошибок | Сообщения компилятора |
Компиляция прошла успешно (148 строк). 24 предупреждений
Строка 1 Столбец 1

```

Рисунок 4 – Результаты расчета топологических индексов, основанных на собственных значениях топологической матрицы смежности