

Прогнозирование октанового числа по химической структуре углеводородов

О.Н.Новиков

Октановое число характеризует самую важную характеристику бензина - детонационную стойкость смеси паров бензина и воздуха. Хорошо известно, чем оно больше, тем качественнее бензин. Требования к качеству растут и низкооктановые сорта бензина уже вне закона. Тем не менее информации об **октановых числах** для многих соединений нет. Так как горение - химическая реакция, то и октановое число связано прежде всего с химической структурой молекул горючего. Казалось бы, что при такой востребованности обществом, об **октановых числах** должно быть известно все. Но это не так. В частности не известна корреляция между октановым числом и химическим строением, хотя некоторые общие закономерности известны. Исследователи занимаются этой актуальной темой, например обнаружена взаимосвязь между **октановыми числами** и показателем преломления [1].

Для предсказания физико-химических свойств часто используется метод атомных инкриментов [2]. Но известно, что изомеры, полностью идентичные по составу могут иметь **октановые числа** совершенно различной величины (октан и изоктан).

Задача данной работы - нахождение указанной корреляции. В общем виде она должна иметь следующую форму:

$$ОЧ=f(a,b,c \dots) (1);$$

Где ОЧ-октановое число, определяемое по моторному или исследовательскому методу, a,b,c - некоторые величины, характеризующие химическую структуру соединения.

Метод атомных инкриментов не подходит, так как сильно влияние не состава (содержания водорода и углерода), а химического строения. Мы полагаем, что функциональные группы больше подходят в качестве характерных структурных элементов и их числом и соотношением в большей степени определяется величина октанового числа. Учитывая аддитивность их влияния простейшая математическая модель должна иметь следующий вид:

$$ОЧ=\sum n_i \bullet A_i (2);$$

Где n_i - число функциональных групп в молекуле, A_i -инкримент функциональной группы.

Для проверки гипотезы на примере n-алканов мы сделали соответствующие расчеты. Значения **октановых чисел** мы приводим из хорошо известных литературных источников [3,4]. В таблице 1 приведены известные в литературе октановые числа алканов от метана до гептана.

Таблица 1.

Значения **октановых чисел** и количество функциональных групп в алканах.

	ОЧМ	ОЧИ	H-	CH ₃ -	(-CH ₂ -)	Предсказанное ОЧИ
Метан	110	107,5	1	1	0	108
Этан	108	108	0	2	0	139
Пропан	105	105,7	0	2	1	113
Бутан	94	93,6	0	2	2	86
Пентан	70	61,7	0	2	3	60
Гексан		40	0	2	4	33
Гептан		0	0	2	5	7

По простейшей модели мы предположили, что **октановое число** алканов, определенное по исследовательскому методу является линейной аддитивной суммой инкриментов функциональных групп:

$$ОЧИ=A_{H} \bullet H+A_{CH_3} \bullet CH_3+A_{CH_2} \bullet CH_2 (3);$$

Вначале мы проверили гипотезу о линейной корреляции между количеством метильных групп и ОЧМ. Оказалось, что коэффициент корреляции близок к единице и составляет величину 0,986. Следовательно гипотеза о линейности корреляции имеет основания. Расчет коэффициента A_{CH_2} для метиленовых групп, исходя из гипотезы о линейности корреляции дал величину $-26,5 \pm 3$. Тем самым наглядно иллюстрируется значимое отрицательное влияние метиленовых групп на величину **октанового числа**. Соответствующее значение коэффициента для метильной группы (CH₃) оказалось возможно исчислить, зная величину C. Оказалось, что метильная группа положительно влияет на октановое число. На основе данных, приведенных в ряду гомологов от пропана до гептана мы вычислили ее значение. Значимость ее влияния подтверждается ее величиной A_{CH_3} в 70 ± 3 . Соответственно оставшееся значение коэффициента A_{H-} для водорода в метане было определено с учетом уже двух последних коэффициентов (A_{CH_3} и A_{CH_2}) и составило 38 ± 3 .

Формула с определенными коэффициентами выглядит следующим образом:

$$O.C.II.=37,65xH+69,85x(CH_3)-26,5x(CH_2) \quad (4);$$

В Таблице 1 приведены рассчитанные по формуле значения октанового числа углеводородов. С учетом имеющегося в литературных источниках отклонения в значениях до 7 единиц, формула удовлетворительно предсказывает октановое число. Единственно этан несколько выбивается из ряда. Но с учетом того, что мы не обнаружили в литературе значения **октанового числа** для этана, определенного моторным методом, вполне возможно предположить, что октановое число, приведенное в литературе несколько занижено.

Интересно, что формула может быть полезна для прогнозирования. Из приведенных величин коэффициентов следует, что присутствие метильных групп благоприятно для увеличения **октанового числа**. Соединения с большим количеством метильных групп - углеводороды изо - строения. Именно они имеют высокие значения **октановых чисел**. Влияние химической структуры соединений на их химические свойства является классическим предметом рассмотрения химии и поэтому исследования в этой области имеют не только прикладное значение. Мы не претендуем на полноту рассмотрения предмета, который весьма нуждается в тщательном изучении с привлечением прежде всего экспериментальных данных. Кроме того следует обратить внимание на возможность взаимного влияния функциональных групп уже на основании обширной базы данных.

Литература:

1. Колесников С.И., Колесников И.М.. Графическое определение октанового числа бензинов.// Нефтепереработка и нефтехимия (Москва), 1996 г., №6. - С.30-31.
2. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное моделирование полимеров.т.1 Атомно-молекулярный уровень.-М.:научный мир,1999, с.5
3. Гуреев А. А., Жаров Ю. Н., Смедович Е. В., Производство высокооктановых бензинов. М. 1981;
4. Гуреев А. А., Серёгин Е. П., Азев В. С., Квалификационные методы испытания нефтяных топлив. М. 1984.