



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 33/22 (2022.08); G01N 30/00 (2022.08)

(21)(22) Заявка: 2022124501, 15.09.2022

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
15.09.2022

Дата регистрации:
11.05.2023

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: 15.09.2022

(45) Опубликовано: 11.05.2023 Бюл. № 14

Адрес для переписки:
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1, Уфимский
государственный нефтяной технический
университет, патентный отдел

(72) Автор(ы):
Доломатов Михаил Юрьевич (RU),
Коледин Олег Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Уфимский государственный
нефтяной технический университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Ю.А. СМЫШЛЯЕВА И ДР.
РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ ПО
ОКТАНОВЫМ ЧИСЛАМ ДЛЯ
МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ
ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ
ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ. ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА. 2011. Т. 318. N3. М.Ю.
ДОЛОМАТОВ И ДР. ПРОГНОЗ
ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ ЗАМЕЩЕННЫХ
АЛКАНОВ ПО ТОПОЛОГИЧЕСКИМ
ХАРАКТЕРИСТИКАМ МОЛЕКУЛ.
КАЗАНЬ. БУТЛЕРОВСКИЕ
СООБЩЕНИЯ. 2019. (см. прод.)

(54) Способ определения октановых чисел многокомпонентных углеводородных смесей

(57) Реферат:

Изобретение относится к способам исследования и анализа топлива, а именно определения октанового числа моторных топлив, и может быть использовано для контроля качества бензинов в нефтепереработке. Для осуществления способа определения октановых чисел многокомпонентных углеводородных смесей проводят хроматографическое определение состава углеводородной смеси. Затем рассчитывают октановое число смеси с поправкой на неидеальность через дипольные моменты молекул. При этом проводят определение октановых чисел индивидуальных компонентов на основе их зависимостей от структурных

дескрипторов:

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

для класса алканов,

$$OЧ_i = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 L + a_3 R + a_4 WL + a_5 LR + a_6 WR$$

для алкенов, циклоалканов, аренов, где ОЧ - октановое число компонента; a_n ($n=0, \dots, 8$) - коэффициенты зависимости, полученные методом наименьших квадратов, W - индекс Винера, R - индекс Рандича, L - сумма квадратов собственных значений матрицы смежности. Затем определяют октановое число смеси по сумме октановых чисел компонентов с учетом поправки на неидеальность

смеси. Техническим результатом способа является возможность определения октанового числа многокомпонентных углеводородных смесей с применением структурных дескрипторов, а также

возможность его применения к углеводородным смесям с неполной информацией об октановых числах компонентов. 10 табл., 4 пр.

(56) (продолжение):

Т. 59. №7. О.С. КОЛЕДИН И ДР. МОДЕЛЬ QSPR ДЛЯ ПРОГНОЗА ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ УГЛЕВОДОРОДОВ РЯДА АЛКЕНОВ ПО ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ МОЛЕКУЛ. ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКИЕ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ КОМПЛЕКСЫ И СИСТЕМЫ. 2021. Т. 17. N 3-4. US5349188A, 20.09.1994.

RU 2795820 C1

RU 2795820 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G01N 33/22 (2022.08); G01N 30/00 (2022.08)(21)(22) Application: **2022124501, 15.09.2022**(24) Effective date for property rights:
15.09.2022Registration date:
11.05.2023

Priority:

(22) Date of filing: **15.09.2022**(45) Date of publication: **11.05.2023** Bull. № 14

Mail address:

**450064, g. Ufa, ul. Kosmonavtov, 1, Ufimskij
gosudarstvennyj neftyanoy tekhnicheskij
universitet, patentnyj otdel**

(72) Inventor(s):

**Dolomatov Mikhail Yurevich (RU),
Koledin Oleg Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Ufimskij gosudarstvennyj
neftyanoy tekhnicheskij universitet" (RU)**

(54) **METHOD FOR DETERMINING OCTANE NUMBERS OF MULTICOMPONENT HYDROCARBON MIXTURES**

(57) Abstract:

FIELD: fuels.

SUBSTANCE: invention relates to methods for research and analysis of fuel, namely the determination of the octane number of motor fuels, and can be used to control the quality of gasoline in oil refining. To implement the method for determining the octane numbers of multicomponent hydrocarbon mixtures, a chromatographic determination of the composition of the hydrocarbon mixture is carried out. Then, the octane number of the mixture is calculated, corrected for imperfection, through the dipole moments of the molecules. At the same time, the octane numbers of individual components are determined based on their dependences on structural descriptors:

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

for the class of alkanes, $ON_i = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 L + a_3 R + a_4 WL + a_5 LR + a_6 WR$ for alkenes, cycloalkanes, arenes, where ON is the octane number of the component; a_n ($n=0, \dots, 8$) are the dependence coefficients obtained by the least squares method, W is the Wiener index, R is the Randić index, L is the sum of squared eigenvalues of the adjacency matrix. Then the octane number of the mixture is determined by the sum of the octane numbers of the components, taking into account the correction for the imperfection of the mixture.

EFFECT: determining the octane number of multicomponent hydrocarbon mixtures using structural descriptors, as well as the possibility of its application to hydrocarbon mixtures with incomplete information about the octane numbers of the components.

1 cl, 10 tbl, 4 ex

Изобретение относится к способам исследования и анализа топлива, а именно определения октанового числа моторных топлив и может быть использовано для контроля качества бензинов в нефтепереработке.

Известен способ определения октанового числа бензинов, основанный на определении инфракрасных спектров (патент RU 2189039 C2, 10.09.2002), т.е. спектров излучения с длиной волны $\lambda > 800$ нм. В испытуемом образце производят замер величины поглощения в ближней ИК-области спектра при одной длине волны в диапазонах: 1572-1698 нм, 1700-1726 нм, 1824-1884 нм, 2058-2130 нм. Осуществляют преобразование этого сигнала в выходной сигнал, по которому определяют октановое число смеси.

Основными недостатками метода являются чувствительность к загрязнениям (замутненность пробы или запыленность приемника излучения), трудоемкость калибровки ИК-октанометров, так как они требуют настройки под каждый состав бензина в зависимости от технологии его получения. Точность анализа сильно зависит от состава стекла кювет.

Известен способ определения октанового числа бензинов не содержащих присадок в лабораторных условиях (патент RU 2258928 C1 20.08.2005). В данном способе используется экспресс хроматография и пикнометрическое определение плотности. Об октановом числе судят по индексу ароматичности и пикнометрической плотности по следующей зависимости:

$$\text{ОЧ} = \text{ОЧ}' + K_n \times (K_a \times A + 675 - \rho_4^{20}), \quad (1)$$

где А - индекс ароматичности, который представляет собой долю площади группы пиков ароматических соединений на экспресс-хроматограмме образца, и его плотность при 20°C, %;

ρ_4^{20} - плотность пробы при 20°C, кг/м³.

ОЧ', K_n и K_a - эмпирические коэффициенты, которые устанавливаются расчетным путем (представлены в таблице 9 патент RU 2258928 C1 20.08.2005);

Недостатком способа является привязанность к содержанию ароматических углеводородов в составе бензина, и как следствие сильной зависимости от углеводородного состава образца топлива. Точность метода в ряде случаев невысока.

Известен способ определения антидетонационной характеристики бензина (патент RU 2148826 C1 10.05.2000) основанный на газохроматографическом анализе индивидуального углеводородного состава бензина и определение октановых чисел углеводородов, входящих в его состав. В методе предварительно определяют коэффициенты совместного влияния углеводородов бензина при взаимодействии с кислородом воздуха, далее находят октановое число индивидуальных углеводородов, входящих в состав бензина по моторному методу, определяют молярное содержание каждого углеводорода в составе бензина и затем по полученным данным определяют октановое число бензина с учетом найденных коэффициентов совместного влияния. Относительное отклонение значений октанового числа от результатов по ГОСТ 2084-77 не превышает 2,5%.

Недостатком указанного способа является определение октанового числа по моторному методу, что не позволяет определить октановое число исследовательским методом, применяемое при реализации бензина на рынке.

Наиболее близким по технической сути и достигаемому результату является способ определения октановых чисел бензинов на основе газового хроматографического анализа в сочетании с оценкой неидеальности смеси [Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т., Фан Ф. Разработка базы данных по октановым числам для

математической модели процесса компаудирования товарных бензинов, Известия Томского политехнического университета, 2011, Т.318, №3, С. 75-80]. По прототипу определяют состав хроматографическим методом, затем рассчитывают суммарное октановое число смеси с учетом справочных данных по октановым числам индивидуальных компонентов, а затем рассчитывают поправку на неидеальность, учитывающую межмолекулярное взаимодействие через дипольные моменты молекул. Такой подход предусматривает возможность определения октановых чисел бензинов процесса изомеризации и процесса риформинга. В подходе применяют следующие зависимости.

$$ОЧ_{см} = \sum_{i=1}^m (ОЧ_i \cdot C_i) + B, \quad (2)$$

где $ОЧ_{см}$ - октановое число смешения бензинов по исследовательскому методу; B - суммарное отклонение октановых чисел от аддитивности; C_i - концентрация i -го компонента, % масс; m - число компонентов.

$$B = \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=2}^m V_i V_j C_i C_j \quad (3)$$

где m - число компонентов; V_i, V_j - величина, характеризующая склонность i -й (j -й) молекулы к межмолекулярному взаимодействию, которую можно выразить через дипольный момент молекулы:

$$V_i = \alpha \cdot D_i^n \quad (4)$$

где α и n - коэффициенты, определяющие зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от дипольного момента D , численно равные 2,21 Дебай⁻ⁿ и 1,09 соответственно; D - дипольный момент молекулы, Дебай.

Недостатком способа является необходимость поиска справочных данных октановых чисел индивидуальных компонентов и ограниченность бензиновых фракций процессами риформинга и изомеризации из состава бензинов, кроме того низкая чувствительность газового хроматографического метода.

Технической проблемой предлагаемого изобретения является определение октанового числа широкого набора углеводородных смесей с температурами кипения от 35 до 200°C с возможностью определять оптимальные составы смеси на основе хроматографических методов и справочной информации необходимые для достижения заданного октанового числа смеси, а также возможности организации определения октановых чисел в потоке, используя автоматические анализаторы. Также ставится задача анализировать как товарные бензины, так и фракции компонентов товарных бензинов.

Технический результат - возможность определения октанового числа многокомпонентных углеводородных смесей с применением структурных дескрипторов.

Указанная задача решается тем, что в способе определения октановых чисел многокомпонентных углеводородных смесей проводят хроматографическое определение состава углеводородной смеси, затем рассчитывают октановое число смеси с поправкой на неидеальность через дипольные моменты молекул, согласно изобретению проводят определение октановых чисел индивидуальных компонентов на основе их зависимостей от структурных дескрипторов:

$$ОЧ_i = a_0 + a_1 \frac{1}{L} + a_2 W + a_3 R + a_4 L + a_5 \frac{W}{R} + a_6 L^2 + a_7 L \cdot \frac{W}{R} + a_8 \left(\frac{W}{R} \right)^2 \quad (5) \text{ для}$$

класса алканов,

$OЧ_i = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 L + a_3 R + a_4 WL + a_5 LR + a_6 WR$ для алкенов, циклоалканов, аренов, где $OЧ_i$ - октановое число компонента; a_n , ($n=0, \dots, 8$) - коэффициенты зависимости, полученные методом наименьших квадратов, W - индекс Винера, R - индекс Рандича, L - сумма квадратов собственных значений матрицы смежности, затем определяют октановое число смеси по сумме октановых чисел компонентов с учетом поправки на неидеальность смеси.

Способ осуществляется следующей последовательностью операций:

1. Химический анализ состава углеводородной смеси методами хромато-масс-спектрометрии, жидкостной и газовой хроматографии, сверхкритической флюидной хроматографии;
2. Обработка экспериментальных данных;
3. Определение структурных дескрипторов индивидуальных углеводородных компонентов бензина (индекс Рандича, индекс Винера, сумма квадратов собственных значений топологической матрицы, индекс числа электронов и др.);
4. Определение дипольных моментов компонентов, полученных в результате анализа, методами квантовой химии либо экспериментальным способом.
5. Определение поправки учитывающей неидеальность;
6. Определение октанового числа бензиновой фракции по зависимостям.

Октановое число каждого компонента определяют по зависимости для алканов:

$$OЧ_i = a_0 + a_1 \frac{1}{L} + a_2 W + a_3 R + a_4 L + a_5 \frac{W}{R} + a_6 L^2 + a_7 L \cdot \frac{W}{R} + a_8 \left(\frac{W}{R} \right)^2 \quad (5)$$

Для алкенов, циклоалканов, аренов:

$$OЧ_i = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 L + a_3 R + a_4 WL + a_5 LR + a_6 WR \quad (6)$$

где $OЧ_i$ - октановое число компонента; a_n , ($n=0, \dots, 8$) - коэффициенты зависимости, полученные методом наименьших квадратов, W - индекс Винера, R - индекс Рандича, L - сумма квадратов собственных значений матрицы смежности.

Индекс Винера рассчитывают по формуле:

$$W = 0.5 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n d_{ij} \quad (7)$$

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

Индекс сумма квадратов собственных значений матрицы смежности рассчитывают по формуле:

$$L = \sum_L^N E_i^2 \quad (8)$$

где E_i - собственное значение молекулярного графа

Индекс Рандича рассчитывают по формуле:

$$R = \sum_{\text{по всем ребрам}} \frac{1}{\sqrt{v_i \cdot v_j}} \quad (9)$$

где v_i - число ребер графа отходящих от i -ой вершины; v_j - число ребер графа отходящих от j -ой вершины.

Коэффициенты зависимостей (5) и (6) представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1 – Коэффициенты зависимости (5)

a_n , ед.	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
a_n , ед.	-55.45	171.01	-7.43	-33.48	94.54	-57.89	-7.85	10.52	-2.02

Таблица 2 – Коэффициенты зависимости (6)

a_n , ед.	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
Алкены	108.42	-1.69	2.73	-18.99	0.07	2.91	-0.25
Арены	60.69	1.86	14.12	74.03	0.26	0.72	0.83
Циклоалканы	-741.79	-11.29	17.29	434.99	1.16	-14.58	-2.90

Аддитивная составляющая представляет собой произведение концентрации компонентов смеси на их октановое число [2].

Преимуществом способа является сокращение времени прогнозирования и уменьшение трудозатрат при использовании ПЭВМ, расширение круга изучаемых смесей, возможность изучения октановых чисел модельных смесей. При применении поточных хроматографических анализаторов возможно прогнозирование октановых чисел углеводородных смесей в реальном времени на потоке продукта.

Примеры осуществления способа.

Пример 1.

Методом хромато-масс-спектрометрии в газовой фазе исследован состав бензинов процессов изомеризации (таблица 3).

Таблица 3 – Углеводородный состав бензина процесса изомеризации

Углеводородный состав бензина процесса изомеризации	C_i , % мас.
изобутан	0,73
н-Бутан	0,6
изопентан	22,48
н-Пентан	19,55
2,2-Диметилбутан	18,32
Циклопентан	2,35
2,3-Диметилбутан	2,09
2-Метилпентан	6,33
3-Метилпентан	6,38
н-Гексан	21,15
Метилциклопентан	0,02

Дипольные моменты соединений, входящих в состав бензинов вычисляли методом квантовой химии.

Расчетные данные для бензина изомеризации приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты определения октанового числа бензина изомеризации

Углеводородный состав изомеризата	ОЧ по исследовательскому методу, ед.	Дипольный момент, Дебай	V_i , Дебай	$(ОЧ \cdot C_i) / 100$, ед.
изобутан	98	0,006	0,008367	0,7154

н-Бутан	94	0	0	0,564
изопентан	91	0,008	0,011449	20,4568
н-Пентан	60,7	0	0	11,86685
2,2-Диметилбутан	93	0,067	0,116095	17,0376
Циклопентан	101,3	0,009	0,013017	2,38055
2,3-Диметилбутан	102	0	0	2,1318
2-Метилпентан	73,4	0,046	0,077055	4,64622
3-Метилпентан	72,5	0,079	0,138933	4,6255
н-Гексан	29	0	0	6,1335
Метилциклопентан	95	0,037	0,060776	0,019

Поправка на неидеальность смеси, оцененная через дипольные моменты (3) с учетом квантово-химических расчетов, составляет 28,12 ед. для бензина изомеризации.

Определение октанового числа по зависимостям, описанным ранее, дает значение аддитивного октанового числа 70,58 ед. для бензина изомеризации. С учетом поправки имеем октановое число для бензина изомеризации по формуле (2) $ОЧ_{см} = 70,58 + 28,12 = 98,7 \approx 98$ ед., что согласуется с данными эксперимента определения октанового числа исследовательским методом 98 ед.

Пример 2.

Методом жидкостной хроматографии исследован состав бензинов процессов риформинга (таблица 5).

Таблица 5 – Углеводородный состав бензина процесса риформинга

Углеводородный состав бензина процесса риформинга	C_i , % масс.
бутан	0,06
н-пентан	2,272
н-гексан	2,114

	н-гептан	1,886
	н-октан	1,387
5	изопентан	1,621
	2,2-диметилбутан	0,482
	2,3-диметилбутан	2,452
10	2-метилпентан	2,119
	3-метилпентан	1,664
	2,2-диметилпентан	0,354
15	2,4-диметилпентан	0,371
	2,2,3-триметилбутан	0,055
	3,3-диметилпентан	0,323
20	2-метилгексан	3,124
	2,3-диметилпентан	0,823
	3-метилгексан	2,622
	3-этилпентан	0,271
25	2,2,4-триметилпентан	1,015
	2,2-диметилгексан	0,085
	2,5-диметилгексан	0,103
30	2,4-диметилгексан	0,169
	3,3-диметилгексан	0,071
	2,3-диметилгексан	1,118
35	2-метил-3-этилпентан	0,016
	2-метилгептан	0,383
	4-метилгептан	2,261
40	3-метилгептан	0,47
	3-этилгексан	0,108
	2,4-диметилгептан	0,013
45	2,6-диметилгептан	2,007
	4-метилоктан	0,04

	2-метилоктан	0,045
	3-метилоктан	1,074
5	циклопентан	0,029
	1-метилциклопентан	0,269
	циклогексан	1,029
10	1,1-диметилциклопентан	1,02
	1,3-диметилциклопентан (цис)	0,036
	1,3-диметилциклопентан (транс)	0,037
15	1-этилциклопентан	0,02
	1,2,4-триметилциклопентан (транс)	0,011
	1,2-диметилциклогексан (цис)	0,01
20	Изобутен	0,005
	3-метил-1-бутен	0,002
	1-пентен	0,005
	2-метил-1-бутен	0,013
25	2-пентен (транс)	0,011
	2-пентен (цис)	0,007
	2-метил-2-бутен	0,036
30	4-метил-1-пентен	0,003
	3-метил-1-пентен	0,005
	2-метил-1-пентен	0,023
35	3-гексен (транс)	0,017
	2-гексен (транс)	0,02
	2-метил-2-пентен	0,032
40	3-метил-2-пентен (транс)	0,023
	2-гексен (цис)	0,01
	3-метил-2-пентен (цис)	0,033
45	2,4-диметил-1-пентен	0,007
	2-метил-3-гексен (цис)	0,011

	2-метил-3-гексен (транс)	0,005
	3-метил-3-гексен (цис)	0,022
5	5-метил-2-гексен (транс)	0,01
	3-метил-3-гексен (транс)	0,014
	3-гептен (цис)	0,021
10	2-метил-2-гексен	0,061
	2-гептен (транс)	0,017
	3-этил-2-пентен	0,012
	3-этил-1-пентен	0,031
15	2-гептен (цис)	0,025
	2-метил-2-гептен	0,004
	бензол	8,106
20	толуол	20,113
	этилбензол	4,14
	м-ксилол	1,559
25	п-ксилол	5,109
	о-ксилол	6,356
	изопропилбензол	0,382
30	пропилбензол	1,43
	1-метил-3-этилбензол	3,73
	1-метил-3-этилбензол	2,671
35	1,2,4-триметилбензол	6,58
	1,2,3-триметилбензол	1,435
	1-метил-4-изопропилбензол	0,1
40	1,3-диэтилбензол	0,4
	1-метил-3-пропилбензол	0,591
	1,3-диметил-5-этилбензол	0,657
45	1,3-диметил-5-этилбензол	0,328
	1,4-диметил-2-этилбензол	0,389

Дипольные моменты соединений входящих в состав бензинов вычисляли методом

квантовой химии.

Расчетные данные для бензина риформинга приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Расчетные данные октанового числа бензина риформинга

Углеводородный состав	ОЧ по исследовательскому методу, ед.	Дипольный момент, Дебай	V_i , Дебай	$(ОЧ \cdot C_i) / 100$, ед.
бутан	95	0,00001	0,00001	0,05700
н-пентан	61,7	0,0353	0,05774	1,40182
н-гексан	31	0,00001	0,00001	0,65534
н-гептан	0	0,0364	0,05970	0,00000
н-октан	20	0,00001	0,00001	0,27740
изопентан	93,5	0,04674	0,07841	1,51564
2,2-диметилбутан	94	0,02983	0,04806	0,45308
2,3-диметилбутан	105	0,06554	0,11334	2,57460
2-метилпентан	74,4	0,06119	0,10517	1,57654
3-метилпентан	75,5	0,04855	0,08172	1,25632
2,2-диметилпентан	95,6	0,0366	0,06006	0,33842
2,4-диметилпентан	83,8	0,09129	0,16265	0,31090
2,2,3-триметилбутан	101,1	0,03171	0,05137	0,05561
3,3-диметилпентан	86,6	0,03593	0,05886	0,27972
2-метилгексан	46,4	0,04306	0,07170	1,44954
2,3-диметилпентан	88,5	0,04162	0,06909	0,72836
3-метилгексан	55	0,07459	0,13050	1,44210
3-этилпентан	69,3	0,04721	0,07927	0,18780
2,2,4-триметилпентан	100	0,1275	0,23410	1,01500
2,2-диметилгексан	77,4	0,09817	0,17606	0,06579
2,5-диметилгексан	55,7	0,004175	0,00564	0,05737

	2,4-диметилгексан	65,9	0,08613	0,15265	0,11137
	3,3-диметилгексан	85,4	0,137	0,25317	0,06063
5	2,3-диметилгексан	78,9	0,06481	0,11196	0,88210
	2-метил-3-этилпентан	87,3	0,1038	0,18709	0,01397
	2-метилгептан	23,8	0,1037	0,18689	0,09115
10	4-метилгептан	39	0,1161	0,21138	0,88179
	3-метилгептан	35	0,0577	0,09864	0,16450
	3-этилгексан	52,4	0,03665	0,06015	0,05659
	2,4-диметилгептан	64	0,1264	0,23190	0,00832
15	2,6-диметилгептан	41	0,1466	0,27257	0,82287
	4-метилоктан	22,3	0,08252	0,14569	0,00892
	2-метилоктан	22,3	0,08128	0,14331	0,01004
20	3-метилоктан	22,3	0,07967	0,14022	0,23950
	циклопентан	102,3	0,02871	0,04609	0,02967
	1-метилциклопентан	96	0,08286	0,14635	0,25824
25	циклогексан	84	0,00829	0,01190	0,86436
	1,1- диметилциклопентан	92,3	0,09174	0,16352	0,94146
30	1,3- диметилциклопентан (цис)	79,9	0,1135	0,20622	0,02876
	1,3- диметилциклопентан (транс)	103,2	0,1135	0,20622	0,03818
35	1-этилциклопентан	61,2	0,07875	0,13845	0,01224
	1,2,4- триметилциклопентан (транс)	89,2	0,0316	0,05117	0,00981
40	1,2- диметилциклогексан (цис)	80,9	0,02763	0,04421	0,00809
	Изобутен	106,3	0,2671	0,52416	0,00532
45	3-метил-1-бутен	97,5	0,1555	0,29066	0,00195
	1-пентен	77,2	0,2841	0,56063	0,00386

	2-метил-1-бутен	98,3	0,4233	0,86584	0,01278
	2-пентен (транс)	87,8	0,05804	0,09928	0,00966
5	2-пентен (цис)	87,8	0,05804	0,09928	0,00615
	2-метил-2-бутен	97,3	0,1128	0,20484	0,03503
	4-метил-1-пентен	95,7	0,1801	0,34112	0,00287
10	3-метил-1-пентен	96	0,1989	0,38011	0,00480
	2-метил-1-пентен	94,2	0,469	0,96821	0,02167
	3-гексен (транс)	94	0,001728	0,00215	0,01598
15	2-гексен (транс)	92,7	0,06417	0,11076	0,01854
	2-метил-2-пентен	95,7	0,09795	0,17563	0,03062
	3-метил-2-пентен (транс)	97,2	0,2759	0,54301	0,02236
20	2-гексен (цис)	92,7	0,06887	0,11963	0,00927
	3-метил-2-пентен (цис)	97,2	0,271	0,53251	0,03208
	2,4-диметил-1-пентен	99,2	0,3334	0,66746	0,00694
25	2-метил-3-гексен (цис)	97,9	0,1565	0,29269	0,01077
	2-метил-3-гексен (транс)	97,9	0,1565	0,29269	0,00490
	3-метил-3-гексен (цис)	96,2	0,1409	0,26104	0,02116
30	5-метил-2-гексен (транс)	94,3	0,345	0,69281	0,00943
	3-метил-3-гексен (транс)	96,2	0,1424	0,26407	0,01347
	3-гептен (цис)	90	0,0394	0,06509	0,01890
35	2-метил-2-гексен	92	0,06261	0,10783	0,05612
	2-гептен (транс)	73,4	0,09466	0,16921	0,01248
	3-этил-2-пентен	97,5	0,3387	0,67903	0,01170
40	3-этил-1-пентен	95,6	0,2155	0,41481	0,02964
	2-гептен (цис)	73,4	0,2206	0,42552	0,01835
	2-метил-2-гептен	79,8	0,2235	0,43162	0,00319
45	бензол	101	0,000427	0,00047	8,18706
	толуол	102,1	0,255	0,49833	20,53537

	этилбензол	97,9	0,4533	0,93294	4,05306
	м-ксилол	111	0,2851	0,56278	1,73049
5	п-ксилол	111	0,001501	0,00185	5,67099
	о-ксилол	111	0,4452	0,91478	7,05516
	изопропилбензол	67,3	0,3389	0,67947	0,25709
10	пропилбензол	101,5	0,5079	1,05606	1,45145
	1-метил-3-этилбензол	101,8	0,3468	0,69675	3,79714
	1-метил-3-этилбензол	101,8	0,3468	0,69675	2,71908
15	1,2,4-триметилбензол	148	0,2536	0,49535	9,73840
	1,2,3-триметилбензол	118	0,4627	0,95404	1,69330
	1-метил-4- изопропилбензол	101,4	0,1271	0,23330	0,10140
20	1,3-диэтилбензол	103	0,248	0,48344	0,41200
	1-метил-3- пропилбензол	101,8	0,3472	0,69763	0,60164
	1,3-диметил-5- этилбензол	102,7	0,151	0,28150	0,67474
25	1,3-диметил-5- этилбензол	102,7	0,151	0,28150	0,33686
	1,4-диметил-2- этилбензол	100,6	0,3366	0,67445	0,39133

30 Поправка на неидеальность смеси, оцененная через дипольные моменты (2) с учетом квантово-химических расчетов, составляет 5,71 ед. для бензина риформинга.

Определение октанового числа по зависимостям, описанным ранее, дает значение аддитивного октанового числа в смеси бензина риформинга 91,1 ед. С учетом поправки имеем октановое число (3) $ОЧ_{см} = 91,1 + 5,71 = 96,81 \approx 97$ ед. для бензина риформинга, что
35 согласуется с данными эксперимента определения октанового числа исследовательским методом 98 ед.

Пример 3.

Методом газовой хроматографии исследован состав смеси товарного бензина (таблица 7).

40

45

Таблица 7 – Углеводородный состав смеси товарного бензина

	Углеводородный состав смеси товарного бензина	C _i , % масс,
5	н-гексан	2,114
	н-гептан	4,717
	н-октан	6,387
10	изопентан	1,621
	2,2-диметилбутан	1,482
	2,3-диметилбутан	2,452
15	2-метилпентан	2,119
	3-метилпентан	1,664
	2,2-диметилпентан	0,354
20	2,4-диметилпентан	0,371
	2,2,3-триметилбутан	2,055
	3,3-диметилпентан	0,323
25	2-метилгексан	3,124
	2,3-диметилпентан	0,823
	3-метилгексан	2,622
	3-этилпентан	0,271
30	2,2,4-триметилпентан	1,015
	2,2-диметилгексан	0,085
	2,4-диметилгексан	0,169
35	3,3-диметилгексан	0,071
	2,3-диметилгексан	1,118
	2-метил-3-этилпентан	0,016
40	2-метилгептан	0,383
	4-метилгептан	2,261
	3-метилгептан	0,47

45

	3-этилгексан	0,108
	2,4-диметилгептан	0,013
5	4-метилоктан	0,04
	2-метилоктан	0,045
	3-метилоктан	6,074
10	циклопентан	0,029
	1-метилциклопентан	0,269
	циклогексан	1,029
15	1,1-диметилциклопентан	0,02
	1,3-диметилциклопентан (цис)	0,036
	1,3-диметилциклопентан (транс)	0,037
	1-этилциклопентан	6,02
20	1,2,4-триметилциклопентан (транс)	0,011
	1,2-диметилциклогексан (цис)	0,01
	изобутен	0,005
25	3-метил-1-бутен	0,002
	1-пентен	0,005
	2-метил-1-бутен	0,013
30	2-пентен (транс)	0,011
	2-пентен (цис)	0,007
	2-метил-2-бутен	0,036
35	4-метил-1-пентен	0,003
	3-метил-1-пентен	2,005
	2-метил-1-пентен	0,023
40	3-гексен (транс)	0,017
	2-гексен (транс)	0,02
	2-метил-2-пентен	0,032
45	3-метил-2-пентен (транс)	0,023
	2-гексен (цис)	0,01

	3-метил-2-пентен (цис)	0,033
	2,4-диметил-1-пентен	0,007
5	2-метил-3-гексен (цис)	0,011
	2-метил-3-гексен (транс)	0,005
	3-метил-3-гексен (цис)	0,022
10	5-метил-2-гексен (транс)	0,01
	3-метил-3-гексен (транс)	2,014
	3-гептен (цис)	0,021
15	2-метил-2-гексен	0,061
	2-гептен (транс)	6,017
	3-этил-2-пентен	0,012
20	3-этил-1-пентен	0,031
	2-гептен (цис)	0,025
	2-метил-2-гептен	2,004
25	бензол	3,106
	толуол	10,113
	этилбензол	3,14
	изопропилбензол	1,382
30	пропилбензол	0,43
	1-метил-3-этилбензол	6,73
	1-метил-3-этилбензол	2,671
35	1,2,4-триметилбензол	6,58
	1,2,3-триметилбензол	1,435
	1-метил-4-изопропилбензол	0,1

40 Дипольные моменты соединений входящих в состав товарных бензинов вычисляли методом квантовой химии.

Расчетные данные для товарного бензина приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Расчетные данные октанового числа товарного бензина

45

	Углеводородный состав	ОЧ по исследовательскому методу, ед,	Дипольный момент, Дебай	V_i , Дебай	$(OЧ \cdot C_i)/100$, ед.
5	н-гексан	31	0,00001	0,00001	0,65534
	н-гептан	0	0,0364	0,0597	0
	н-октан	20	0,00001	0,00001	1,2774
10	изопентан	93,5	0,04674	0,07841	1,515635
	2,2-диметилбутан	94	0,02983	0,04806	1,39308
	2,3-диметилбутан	105	0,06554	0,11334	2,5746
15	2-метилпентан	74,4	0,06119	0,10517	1,576536
	3-метилпентан	75,5	0,04855	0,08172	1,25632
	2,2-диметилпентан	95,6	0,0366	0,06006	0,338424
20	2,4-диметилпентан	83,8	0,09129	0,16265	0,310898
	2,2,3-триметилбутан	101,1	0,03171	0,05137	2,077605
	3,3-диметилпентан	86,6	0,03593	0,05886	0,279718
25	2-метилгексан	46,4	0,04306	0,0717	1,449536
	2,3-диметилпентан	88,5	0,04162	0,06909	0,728355
	3-метилгексан	55	0,07459	0,1305	1,4421
30	3-этилпентан	69,3	0,04721	0,07927	0,187803
	2,2,4-триметилпентан	100	0,1275	0,2341	1,015
	2,2-диметилгексан	77,4	0,09817	0,17606	0,06579
35	2,4-диметилгексан	65,9	0,08613	0,15265	0,111371
	3,3-диметилгексан	85,4	0,137	0,25317	0,060634
	2,3-диметилгексан	78,9	0,06481	0,11196	0,882102
	2-метил-3-этилпентан	87,3	0,1038	0,18709	0,013968
40	2-метилгептан	23,8	0,1037	0,18689	0,091154
	4-метилгептан	39	0,1161	0,21138	0,88179
	3-метилгептан	35	0,0577	0,09864	0,1645
45	3-этилгексан	52,4	0,03665	0,06015	0,056592

	2,4-диметилгептан	64	0,1264	0,2319	0,00832
	4-метилоктан	22,3	0,08252	0,14569	0,00892
5	2-метилоктан	22,3	0,08128	0,14331	0,010035
	3-метилоктан	22,3	0,07967	0,14022	1,354502
	циклопентан	102,3	0,02871	0,04609	0,029667
10	1-метилциклопентан	96	0,08286	0,14635	0,25824
	циклогексан	84	0,00829	0,0119	0,86436
	1,1- диметилциклопентан	92,3	0,09174	0,16352	0,01846
15	1,3- диметилциклопентан (цис)	79,9	0,1135	0,20622	0,028764
	1,3- диметилциклопентан (транс)	103,2	0,1135	0,20622	0,038184
20	1-этилциклопентан	61,2	0,07875	0,13845	3,68424
	1,2,4- триметилциклопентан (транс)	89,2	0,0316	0,05117	0,009812
25	1,2- диметилциклогексан (цис)	80,9	0,02763	0,04421	0,00809
	изобутен	106,3	0,2671	0,52416	0,005315
30	3-метил-1-бутен	97,5	0,1555	0,29066	0,00195
	1-пентен	77,2	0,2841	0,56063	0,00386
	2-метил-1-бутен	98,3	0,4233	0,86584	0,012779
35	2-пентен (транс)	87,8	0,05804	0,09928	0,009658
	2-пентен (цис)	87,8	0,05804	0,09928	0,006146
	2-метил-2-бутен	97,3	0,1128	0,20484	0,035028
40	4-метил-1-пентен	95,7	0,1801	0,34112	0,002871
	3-метил-1-пентен	96	0,1989	0,38011	1,9248
	2-метил-1-пентен	94,2	0,469	0,96821	0,021666
45	3-гексен (транс)	94	0,001728	0,00215	0,01598
	2-гексен (транс)	92,7	0,06417	0,11076	0,01854

	2-метил-2-пентен	95,7	0,09795	0,17563	0,030624
	3-метил-2-пентен (транс)	97,2	0,2759	0,54301	0,022356
5	2-гексен (цис)	92,7	0,06887	0,11963	0,00927
	3-метил-2-пентен (цис)	97,2	0,271	0,53251	0,032076
	2,4-диметил-1-пентен	99,2	0,3334	0,66746	0,006944
10	2-метил-3-гексен (цис)	97,9	0,1565	0,29269	0,010769
	2-метил-3-гексен (транс)	97,9	0,1565	0,29269	0,004895
	3-метил-3-гексен (цис)	96,2	0,1409	0,26104	0,021164
15	5-метил-2-гексен (транс)	94,3	0,345	0,69281	0,00943
	3-метил-3-гексен (транс)	96,2	0,1424	0,26407	1,937468
20	3-гептен (цис)	90	0,0394	0,06509	0,0189
	2-метил-2-гексен	92	0,06261	0,10783	0,05612
	2-гептен (транс)	73,4	0,09466	0,16921	4,416478
25	3-этил-2-пентен	97,5	0,3387	0,67903	0,0117
	3-этил-1-пентен	95,6	0,2155	0,41481	0,029636
	2-гептен (цис)	73,4	0,2206	0,42552	0,01835
	2-метил-2-гептен	79,8	0,2235	0,43162	1,599192
30	бензол	101	0,000427	0,00047	3,13706
	толуол	102,1	0,255	0,49833	10,32537
	этилбензол	97,9	0,4533	0,93294	3,07406
35	изопропилбензол	67,3	0,3389	0,67947	0,930086
	пропилбензол	101,5	0,5079	1,05606	0,43645
	1-метил-3-этилбензол	101,8	0,3468	0,69675	6,85114
40	1-метил-3-этилбензол	101,8	0,3468	0,69675	2,719078
	1,2,4-триметилбензол	148	0,2536	0,49535	9,7384
	1,2,3-триметилбензол	118	0,4627	0,95404	1,6933
45	1-метил-4- изопропилбензол	101,4	0,1271	0,2333	0,1014

Поправка на неидеальность смеси, оцененная через дипольные моменты (2) с учетом квантово-химических расчетов, составляет 21,34 ед.

Определение октанового числа по зависимостям, описанным ранее, дает значение аддитивного октанового числа в смеси компонента товарного бензина 76,03 ед. С учетом поправки имеем октановое число (3) $ОЧ_{см} = 76,03 + 21,34 = 97,37 \approx 98$ ед. для товарного бензина, что согласуется с данными эксперимента определения октанового числа исследовательским методом 98 ед.

Пример 4

Методом сверхкритической флюидной хроматографии исследован состав легкого бензина (таблица 9).

Таблица 9 – Углеводородный состав легкого бензина

Углеводородный состав легкого бензина	C_i , % масс.
Изобутан	2,36
<i>n</i> -Бутан	2,15
Изопентан	12,6
<i>n</i> -Пентан	6,41
2,2-Диметилбутан	3,23
Циклопентан	2,66
2,3-Диметилбутан	5,64
2-Метилпентан	17,2
3-Метилпентан	14,21
<i>n</i> -Гексан	18,32
2,2-Диметилпентан	2,21
2,4-Диметилпентан	1,26
3,3-Диметилпентан	1,09
2-Метилгексан	0,22
2,3-Диметилпентан	0,05
3-Метилгексан	1,56
<i>n</i> -Гептан	3,65
2,5-Диметилгексан	2,02
2-Метилгептан	3,16

Дипольные моменты соединений входящих в состав бензинов вычисляли методом квантовой химии.

Расчетные данные для легкого бензина приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты определения октанового числа легкого бензина

Углеводородный состав легкого бензина	ОЧ по моторному методу, ед, ОЧ	Дипольный момент, Дебай	V_i , Дебай	$(\text{ОЧ} \cdot C_i)/100$, ед,
Изобутан	94	0,006	0,0084	2,2184
<i>n</i> -Бутан	94	0	0	2,021
Изопентан	70	0,008	0,0114	8,82
<i>n</i> -Пентан	70	0	0	4,487
2,2-Диметилбутан	89	0,067	0,1161	2,8747
Циклопентан	98	0,009	0,013	2,6068
2,3-Диметилбутан	104	0	0	5,8656
2-Метилпентан	73	0,046	0,0771	12,556
3-Метилпентан	75	0,079	0,1389	10,658
<i>n</i> -Гексан	29	0	0	5,3128
2,2-Диметилпентан	93	0,061	0,1048	2,0553
2,4-Диметилпентан	93	0,029	0,0466	1,1718
3,3-Диметилпентан	91	0,054	0,0918	0,9919
2-Метилгексан	58	0,015	0,0227	0,1276
2,3-Диметилпентан	92	0,021	0,0328	0,046
3-Метилгексан	57	0,087	0,1543	0,8892
<i>n</i> -Гептан	0	0	0	0
2,5-Диметилгексан	56	0	0	1,1312
2-Метилгептан	75	0,044	0,0734	2,37

Поправка на неидеальность смеси, оцененная через дипольные моменты (3) с учетом квантово-химических расчетов, составляет 0,90 ед. для легкого бензина.

Определение октанового числа по зависимостям, описанным ранее, дает значение аддитивного октанового числа 66,2 ед. для легкого бензина, С учетом поправки имеем октановое число для легкого бензина по формуле (2) $\text{ОЧ}_{\text{см}} = 66,2 + 0,90 = 67,1 \approx 67$ ед., что согласуется с данными эксперимента определения октанового числа моторным методом 66 ед.

Преимуществом предложенного метода является возможность определения октанового числа широкого набора углеводородных смесей с температурами кипения от 35 до 200°C, с возможностью определять оптимальные составы смеси на основе

хроматографических методов и справочной информации. Высокая точность определения октановых чисел бензинов, анализируются как компоненты товарных бензинов, так и их смеси, возможна организация определения октановых чисел, в потоке, используя автоматические анализаторы.

5

(57) Формула изобретения

Способ определения октановых чисел многокомпонентных углеводородных смесей, заключающийся в том, что проводят хроматографическое определение состава углеводородной смеси, затем рассчитывают октановое число смеси с поправкой на
10 неидеальность через дипольные моменты молекул, отличающийся тем, что проводят определение октановых чисел индивидуальных компонентов на основе их зависимостей от структурных дескрипторов:

$$15 \quad OЧ_i = a_0 + a_1 \frac{1}{L} + a_2 W + a_3 R + a_4 L + a_5 \frac{W}{R} + a_6 L^2 + a_7 L \cdot \frac{W}{R} + a_8 \left(\frac{W}{R} \right)^2 \text{ для класса}$$

алканов,

$OЧ_i = a_0 + a_1 \cdot W + a_2 L + a_3 R + a_4 WL + a_5 LR + a_6 WR$ для алкенов, циклоалканов, аренов,
20 где $OЧ_i$ - октановое число компонента; a_n ($n=0, \dots, 8$) - коэффициенты зависимости, полученные методом наименьших квадратов, W - индекс Винера, R - индекс Рандича, L - сумма квадратов собственных значений матрицы смежности,

затем определяют октановое число смеси по сумме октановых чисел компонентов с учетом поправки на неидеальность смеси.

25

30

35

40

45