

МОДЕЛЬ СТРУКТУРА–СВОЙСТВО ДЛЯ ПРОГНОЗА ОКТАНОВЫХ ЧИСЕЛ ЦИКЛОАЛКАНОВ ПО ТОПОЛОГИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ МОЛЕКУЛ

© О. С. Коледин¹, М. Ю. Долوماتов^{1,2}, Р. Ш. Япаев¹, А. Т. Гильмутдинов¹,
М. Ф. Мухарметов¹, Р. В. Гарипов^{1,*}, М. Р. Валеев¹

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет,
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов, д. 1

² Башкирский государственный университет,
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32

* E-mail: g4ripov.robert@yandex.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2021 г.

После доработки 13 июля 2022 г.

Принята к публикации 5 августа 2022 г.

Для прогноза октановых чисел алкилзамещенных изомерных углеводородов ряда циклоалканов — компонентов бензинов, являющихся сырьем и продуктами процессов изомеризации, каталитического риформинга и каталитического крекинга, предложена нелинейная модель структура–свойство. Модель связывает октановые числа циклоалканов с топологическими индексами молекулярных графов: индексом Винера, индексом Рандича и суммой квадратов собственных значений матрицы смежности. Регрессионные многофакторные модели адекватно описывают октановое число циклоалканов. Средняя относительная погрешность для октанового числа для ряда из 22 соединений составила 2.42 ед. для исследовательского метода и 2.12 ед. для моторного метода. Предлагаемая модель может быть использована для прогноза октановых чисел циклоалканов компонентов бензинов.

Ключевые слова: циклоалканы; октановое число; модель структура–свойство; индекс Винера; индекс Рандича

DOI: 10.31857/S0044461822050139, EDN: DJOBIG

Циклоалканы являются компонентами фракций с температурами кипения н. к.–125°C, которые используются как сырье для процесса каталитического риформинга. Содержание циклоалканов в бензинах каталитического риформинга варьируется в пределах 10–15%, и, по причине невысокого октанового числа циклоалканов, знание октановых чисел этого класса углеводородов необходимо для прогноза качества различных бензинов [1].

Детонационная стойкость моторных топлив, традиционно выражающаяся октановым числом (ОЧ),

является мерой устойчивости топлива к самовоспламенению (детонации). Моторные топлива с высоким ОЧ имеют низкий риск возникновения детонации двигателя, что позволяет достигать высокого сжатия и, следовательно, более высокой эффективности двигателя [2].

Октановое число бензина, используемого в двигателе внутреннего сгорания, определяется путем сравнения со смесью 2,2,4-триметилпентана и н-гептана, которая характеризуется такой же детонационной стойкостью, что и тестируемое моторное

топливо. Наиболее распространенными методами измерения ОЧ являются моторный* и исследовательский** [3].

Детонационная стойкость бензинов зависит от их химического состава и структуры индивидуальных молекул. Известно, что углеводороды, имеющие разветвленную и циклическую структуру, более устойчивы к самовоспламенению по сравнению с углеводородами, имеющими линейную структуру [4].

Для выражения в математической форме химической структуры вещества широко используются молекулярные дескрипторы (топологические индексы). Рассчитанные молекулярные дескрипторы применяются в моделях структура–свойство и структура–активность, которые позволяют эффективно оценить свойства молекул без необходимости экспериментального определения. Разработаны группы моделей [5–8], использующие топологические индексы молекул для прогнозирования ОЧ углеводородов ряда алканов, алкенов и циклоалканов. Несмотря на высокую эффективность таких моделей, в случае с циклоалканами погрешности значительны.

Цель исследования — разработка нелинейной модели структура–свойство для прогноза ОЧ замещенных и изомерных углеводородов ряда циклоалканов.

Экспериментальная часть

В качестве характеристики протяженности углеродного скелета молекулы, влияющей на ОЧ, использовали индекс Винера (W):

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

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

В качестве энергетических характеристик молекул использовали сумму квадратов собственных значений топологической матрицы:

$$L = \sum_{i=1}^N E_i^2, \quad (2)$$

где E_i — собственное значение топологической матрицы.

* ГОСТ 511–2015. Моторный метод определения октанового числа.

** ГОСТ 8226–2015. Исследовательский метод определения октанового числа.

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

$$\rho = \sum_{\text{по всем ребрам}} \frac{1}{\sqrt{v_i v_j}}, \quad (3)$$

где v_i — число ребер графа, отходящих от i -той вершины; v_j — число ребер графа, отходящих от j -той вершины.

Исходя из изложенного, рассмотрим полуэмпирическую модель в виде функции (4):

$$q = a_0 + a_1 W + a_2 L + a_3 \rho + a_4 WL + a_5 L\rho + a_6 W\rho, \quad (4)$$

где q — ОЧ; a_n ($n = 0, \dots, 6$) — коэффициенты модели, полученные методом наименьших квадратов.

В качестве объектов исследования рассмотрены 22 углеводорода ряда циклоалканов, которые входят в состав бензинов. Информация по ОЧ выбиралась из базы данных.*** Отбор углеводородов в базовую и тестовую выборки проводился случайным образом.

Был проведен расчет индексов Винера, Рандича, суммы квадратов собственных значений матрицы смежности для исследуемого ряда из 22 углеводородов (табл. 1).

После обработки данных табл. 1 методом наименьших квадратов были получены соответствующие значения коэффициентов модели (4) (табл. 2).

Обсуждение результатов

Чтобы определить, с какой степенью точности регрессионное уравнение (4) аппроксимирует исходные данные, был вычислен коэффициент детерминации (R^2) для ОЧ, определенного исследовательским методом, $R^2 = 0.906$, для ОЧ, определенного моторным методом, $R^2 = 0.930$. Для характеристики качества модели структура–свойство был вычислен коэффициент множественной корреляции для октанового числа, определенного исследовательским методом, $R = 0.952$, для ОЧ, определенного моторным методом, $R = 0.964$, что подтверждает сильную связь предложенных топологических характеристик молекул углеводородов с их ОЧ. Для оценки статистической

*** Пат. РФ 201862459 (опубл. 2018). База данных физико-химических свойств органических соединений.

Таблица 1
Топологические индексы для циклоалканов

Соединение	Индекс Винера	Индекс Рандича	Сумма квадратов собственных значений
1,3-Диметилциклогексан	61	15.999	3.787
1, <i>цис</i> -2-Диметилциклогексан	60	15.999	3.804
1, <i>цис</i> -3, <i>транс</i> -5-Триметилциклогексан	84	17.999	4.181
1, <i>цис</i> -3-Диметилциклогексан	61	15.999	3.787
1, <i>цис</i> -4-Диметилциклогексан	62	15.999	3.787
1, <i>цис</i> -2, <i>транс</i> -4-Триметилциклогексан	84	17.999	4.198
1, <i>транс</i> -2-Диметилциклогексан	60	15.999	3.804
1, <i>транс</i> -3-Диметилциклогексан	61	15.999	3.787
1, <i>транс</i> -4-диметилциклогексан	62	15.999	3.787
Изопропилциклогексан	88	17.999	4.304
Метилциклогексан	42	14	3.393
<i>трет</i> -Бутилциклогексан	114	19.999	4.605
Циклогексан	27	11.999	3
1,2-Диметилциклогексан	60	15.999	3.804
1,4-Диметилциклогексан	62	15.999	3.787
1,1,3-Триметилциклогексан	82	17.999	4.1
1,2,4-Триметилциклогексан	84	17.999	4.198
Изобутилциклогексан	126	19.999	4.787
Циклооктан	64	16	4
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

достоверности модели структура–свойство использовали корреляционную поправку S_R :

$$S_R = \sqrt{\frac{1 - R^2}{n - 2}}, \quad (5)$$

где R — коэффициент множественной корреляции, n — число исследуемых соединений.

В нашем случае для ОЧ, определенного исследовательским методом, $n = 22$, $R^2 = 0.906$, получаем

$$S_R = 0.0686 \text{ и } \left| \frac{R}{S_R} \right| = \left| \frac{0.952}{0.0686} \right| = 13.88 \geq 3; \text{ моторным}$$

методом — $n = 22$, $R^2 = 0.930$, получаем $S_R = 0.0592$

$$\text{и } \left| \frac{R}{S_R} \right| = \left| \frac{0.964}{0.0592} \right| = 16.28 \geq 3, \text{ следовательно, связь ОЧ}$$

Таблица 2
Коэффициенты модели структура–свойство для прогноза октановых чисел циклоалканов

a_n	a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
Октановое число, определенное по исследовательскому методу, ед.	-741.79	-11.29	17.29	434.99	1.16	-14.58	-2.90
Октановое число, определенное по моторному методу, ед.	-18.50	-8.61	6.29	20.06	0.54	3.44	-1.29

Таблица 3
Сравнение справочных и расчетных значений октановых чисел для циклоалканов из обучающей выборки

Соединение	Октановое число, ед.		Абсолютная погрешность (исследовательский метод), ед.	Относительная погрешность (исследовательский метод), %	Октановое число, ед.		Абсолютная погрешность (моторный метод), ед.	Относительная погрешность (моторный метод), %
	исследовательский метод (спр.)*	исследовательский метод (расч.)			моторный метод (спр.)*	моторный метод (расч.)		
1,3-Диметилциклогексан	72	70.65	1.35	1.88	67	68.07	1.07	1.60
1,цис-2-Диметилциклогексан	77	74.86	2.14	2.79	76	72.93	3.07	4.04
1,цис-3,транс-5-Триметилциклогексан	77	75.39	1.61	2.09	73	74.06	1.06	1.45
1,цис-3-Диметилциклогексан	69	70.65	1.65	2.39	67	68.07	1.07	1.60
1,цис-4-Диметилциклогексан	68	66.91	1.09	1.60	65	63.18	1.82	2.80
1,цис-2,транс-4-Триметилциклогексан	77	74.18	2.82	3.66	74	73.62	0.38	0.52
1,транс-2-Диметилциклогексан	77	74.86	2.14	2.79	75	72.93	2.07	2.76
1,транс-3-Диметилциклогексан	72	70.65	1.35	1.88	66	68.07	2.07	3.14
1,транс-4-Диметилциклогексан	65	66.91	1.91	2.94	64	63.18	0.82	1.28
Изопропилциклогексан	54	54.96	0.96	1.79	52	52.93	0.93	1.78
Метилциклогексан	76	77.29	1.29	1.69	70	71.77	1.77	2.52
трет-Бутилциклогексан	96	95.81	0.19	0.20	85	83.48	1.52	1.78
Циклогексан	84	81.36	2.64	3.15	77,6	78.26	0.66	0.84
1,2-Диметилциклогексан	76	74.86	1.14	1.51	74	72.93	1.07	1.45
1,4-Диметилциклогексан	67.7	66.91	0.79	1.17	64.2	63.18	1.02	1.59
1,1,3-Триметилциклогексан	85	85.81	0.81	0.96	82.6	84.61	2.01	2.43
1,2,4-Триметилциклогексан	75.9	74.18	1.72	2.26	74.3	73.62	0.68	0.92
Изобутилциклогексан	36.7	37.66	0.96	2.62	25.9	24.61	1.29	4.98
Циклооктан	66	62.89	3.11	4.71	51.2	51.92	0.72	1.41
3-Метил-1-этилциклогексан	55	53.23	1.77	3.22	52	52.27	0.27	0.52
4-Метил-1-этилциклогексан	49	47.26	1.74	3.54	45	43.25	1.75	3.89
1-Метил-3-н-пропилциклогексан	35	33.45	1.55	4.43	31	29.99	1.01	3.25

* Пат. РФ 201862459 (опубл. 2018). База данных физико-химических свойств органических соединений.

Таблица 4
Сравнение справочных и расчетных значений октановых чисел для циклоалканов, не входящих в базовый ряд (тестовая выборка)

Соединение	Октановое число, ед.		Абсолютная погрешность (исследовательский метод), ед.	Относительная погрешность (исследовательский метод), %	Октановое число, ед.		Абсолютная погрешность (моторный метод), ед.	Относительная погрешность (моторный метод), %
	исследовательский метод (спр.)*	исследовательский метод (расч.)			моторный метод (спр.)*	моторный метод (расч.)		
1,1,2-Триметилциклогексан	86	88	2	2.33	84	2	2.38	2
1,1,2-Триметилциклопропан	105	103	2	1.90	88	3	3.41	3
1,1,цис-2, транс-4-Тетраметициклопентан	100	102	2	2.00	95	2	2.11	2
3-Метил-1-этилциклогексан	58	61	3	5.17	55	2	3.64	2
4-Метил-1-этилциклогексан	54	51	3	5.56	52	2	3.85	2
1-Метил-3-н-пропилциклогексан	39	37	2	5.13	36	1	2.78	1
1-Метил-4-н-пропилциклогексан	34	35	1	2.94	32	1	3.13	1
1-Метил-2-бутилциклогексан	39	37	2	5.13	37	2	5.41	2
1-Метил-3-бутилциклогексан	34	35	1	2.94	32	1	3.13	1
1-Метил-4-бутилциклогексан	28	29	1	3.57	26	1	3.85	1

* Пат. РФ 201862459 (опубл. 2018). База данных физико-химических свойств органических соединений.

со структурными характеристиками молекул циклоалканов нельзя считать случайной, и график регрессионного уравнения проходит через центр облака исходных точек.

Для обоснования адекватности предложенной модели для циклоалканов, входящих в обучающую выборку, был осуществлен расчет октанового числа (табл. 3).

Основными показателями адекватности полученной модели служат абсолютная и относительная погрешности. Абсолютные погрешности находятся в интервале $0.19 \leq \Delta_{\text{абс}} \leq 3.11$, относительные — в интервале $0.2 \leq \Delta_{\text{отн}} \leq 4.98$. Это позволяет сделать вывод об адекватности построенной модели для обучающей выборки циклоалканов.

Для дополнительной проверки адекватности модели рассмотрим стандартную ошибку регрессии ($S_{\text{regression}}$), определяемую по формуле

$$S_{\text{regression}} = \sqrt{\frac{\sum (q_{\text{calc}} - q_{\text{ref}})^2}{m - k - 1}}, \quad (6)$$

где q_{ref} — справочное значение ОЧ, q_{calc} — расчетное (полученное в результате прогноза) значение переменной, m — число наблюдений (циклоалканов), k — число членов уравнения регрессии.

В нашем случае $S_{\text{regression}} = 2.16$ ед. для ОЧ, определенного исследовательским методом, $S_{\text{regression}} = 1.80$ ед. — моторным методом.

Малая величина стандартной ошибки регрессии по сравнению со значениями зависимой переменной подтверждает адекватность предложенной модели (4).

Проверим полученную модель на тестовой выборке циклоалканов (табл. 4).

Абсолютные погрешности для тестовой выборки находятся в интервале $1 \leq \Delta_{\text{абс}} \leq 3$, относительные — в интервале $1.9 \leq \Delta_{\text{отн}} \leq 5.56$, что в совокупности с низкими значениями абсолютной и относительной погрешностей для обучающей выборки и стандартной ошибкой регрессии, а также высокими значениями коэффициента корреляции и детерминации означает, что модель (4) позволяет точно осуществлять прогноз ОЧ углеводородов ряда циклоалканов, в том числе входящих в состав бензиновых фракций каталитического риформинга, крекинга и других процессов.

Выводы

Для определения ОЧ углеводородов ряда циклоалканов разработана трехфакторная регрессионная

модель структура–свойство. Данная модель позволяет более адекватно по сравнению с аналогичными моделями оценить ОЧ углеводородов ряда циклоалканов. В качестве топологических индексов используются индексы, характеризующие протяженность углеродного скелета, — индекс Винера, разветвленность углеродного скелета — индекс Рандича, а также сумма квадратов собственных значений матрицы смежности. Коэффициент детерминации модели равен 0.906 для исследовательского метода, 0.930 для моторного метода. Разработанная модель может быть использована при проведении инженерных и научных расчетов ОЧ различных циклоалканов, являющихся компонентами бензинов.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-38-90085 «Прогнозирование физико-химических свойств углеводородных и гетероатомных компонентов нефтяных систем и моторных топлив».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. Ю. Доломатов, Р. Ш. Япаев и А. Т. Гильмутдинов разработали концепцию работы и методику расчета; Р. В. Гарипов и М. Р. Валеев произвели поиск исходных данных и рассчитали топологические индексы требуемых молекул; О. С. Коледин и М. Ф. Мухарметов произвели обработку полученных индексов с нахождением коэффициентов моделей методом наименьших квадратов.

Информация об авторах

Доломатов Михаил Юрьевич, д.х.н., проф.
РИНЦ: SPIN-код: 8270-9944; Author ID: 129655

Япаев Рустем Шамилович, к.х.н., доцент
РИНЦ: SPIN-код :5253-0500; Author ID: 489730

Гильмутдинов Амир Тимерьянович, д.х.н., проф.
РИНЦ: Author ID: 297336

Коледин Олег Сергеевич
РИНЦ: SPIN-код: 8992-6231; Author ID: 1149962

Мухарметов Марсель Флоридович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4033-0536>

Гарипов Роберт Венерович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7654-1781>

Валеев Малик Рамилевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2699-2063>

Список литературы

- [1] *Rodriguez-Fernandez J., Ramos A., Barba J., Cardenas D., Delgado J.* Improving fuel economy and engine performance through gasoline fuel octane rating // *Energies*. 2020. V. 13. N 13. P. 1–14. <https://doi.org/10.3390/en13133499>
- [2] *Druzgalski C. L., Lapointe S., Whitesides R., McNenly M. J.* Predicting octane number from microscale flame dynamics // *Comb. Flame*. 2019. V. 208. N 5. P. 5–14. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.06.019>
- [3] *Prakash A., Wang C., Janssen A., Aradi A.* Impact of fuel sensitivity (RON-MON) on engine efficiency // *Shell Global Solutions*. 2017. V. 10. N 1. P. 115–125. <https://doi.org/10.4271/2017-01-0799>
- [4] *Pasadakis N., Gaganis V., Foteinopoulos C.* Octane number prediction for gasoline blends // *Fuel Processing Technol.* 2006. V. 87. N 6. P. 505–509. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2005.11.006>
- [5] *Рыжов А. Н., Стрижакова Ю. А., Смоленский Е. А., Лapidус А. Л.* Моделирование октановых чисел алкенов методом обратных функций // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 5. С. 360–368 [*Ryzhov A. N., Strizhakova Yu. A., Smolenskii E. A., Lapidus A. L.* Modeling the octane numbers of alkenes by the Inverse function method // *Petrol. Chem.* 2011. V. 51. N 5. P. 354–362. <https://doi.org/10.1134/S0965544111040074>].
- [6] *Смоленский Е. А., Рыжов А. Н., Милина М. И., Лapidус А. Л.* Моделирование октановых чисел алкенов // *ДАН*. 2011. Т. 436. № 1. С. 58–63 [*Smolenskii E. A., Ryzhov A. N., Milina M. I., Lapidus A. L.* Modeling the octane numbers of alkenes // *Doklady Chem.* 2011. V. 436. N 1. P. 5–10. <https://doi.org/10.1134/S0012500811010034>].
- [7] *Лapidус А. Л., Смоленский Е. А., Бавыкин В. М., Мышенкова Т. Н., Кондратьев Л. Т.* Модели для расчета и прогнозирования октановых и цетановых чисел индивидуальных углеводородов // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48. № 4. С. 277–285 [*Lapidus A. L., Smolenskii E. A., Bavykin V. M., Myshenkova T. N.* Models for the calculation and prediction of the octane and cetane numbers of individual hydrocarbons // *Petrol. Chem.* 2008. V. 48. N 4. P. 277–286. <https://doi.org/10.1134/S0965544108040051>].
- [8] *Смоленский Е. А., Рыжов А. Н., Бавыкин В. М., Мышенкова Т. Н., Лapidус А. Л.* Моделирование октановых чисел углеводородов с помощью оптимальных топологических индексов для их топологических эквивалентов // *Изв. АН. Сер. хим.* 2007. Т. 56. № 9. С. 1619–1631 [*Smolenskii E. A., Ryzhov A. N., Bavykin V. M., Myshenkova T. N.* Octane numbers (ONs) of hydrocarbons: A QSPR study using optimal topological indices for the topological equivalents of the ONs // *Russ. Chem. Bull.* 2007. V. 56. N 9. P. 1681–1693. <https://doi.org/10.1007/s11172-007-0262-2>].