

УДК 665.633

РАЗРАБОТКА БАЗЫ ДАННЫХ ПО ОКТАНОВЫМ ЧИСЛАМ ДЛЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

Ю.А. Смышляева, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов, Ч.Т. Зыонг, Ф. Фан

Томский политехнический университет
E-mail: julep@sibmail.com

Изложен новый подход к расчету процесса приготовления бензинов с использованием метода математического моделирования. Создана агрегированная база данных по октановым числам компонентов топливной смеси, которая может быть использована при расчете октановых чисел смешения товарных бензинов компьютерной моделирующей системой.

Ключевые слова:

Математическое моделирование, детонационная стойкость, база данных, октановое число, товарный бензин, углеводородный состав.

Key words:

Mathematical modeling, antiknock value, database, octane number, finished gasoline, hydrocarbon composition.

Современные автомобильные бензины представляют смеси компонентов, получаемых различными технологическими процессами. В бензинах в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии синтеза может содержаться свыше 200 индивидуальных углеводородов различного строения, содержание которых, а также взаимодействие между собой определяют свойства бензина. Одним из основных показателей качества товарного бензина служит его детонационная стойкость, оцениваемая октановым числом. Существующие математические методы расчета детонационной стойкости бензинов основаны на покомпонентном и групповом углеводородном составе топливной смеси [1–10]. Учитывая многокомпонентность бензинов, создание базы данных по октановым числам, включающую весь индивидуальный углеводородный состав бензинов, является затруднительным. На сегодняшний момент детонационная стойкость многих индивидуальных углеводородов остается неизвестной.

Целью данной работы является разработка базы данных по октановым числам компонентов бензинов для математической модели расчета детонационной стойкости товарных бензинов.

Методики расчета октановых чисел

Методики расчета октановых чисел товарных бензинов можно подразделить на две основные группы:

- связывающие детонационную стойкость бензинов с их физико-химическими показателями;
- учитывающие покомпонентный или групповой углеводородный состав бензина.

Разработке первой группы методик было посвящено много работ [1–6]. В работе [1] были проанализированы корреляционные связи между октановым числом и физико-химическими показателями качества бензина, измеряемыми на нефтеперерабатывающих заводах. Анализ коэффициентов парных корреляций показал, что существенные корреляции наблюдаются между октановым числом

и показателями фракционного состава, давлением насыщенных паров, плотностью. В работе [2] были предложены формулы расчета на основе зависимостей октановых чисел от различных показателей (фракционного состава, давления насыщенных паров, плотности, содержания серы, показателя преломления и т. д.), представленные в виде уравнений линейной регрессии.

Авторами работ [3, 4] предложена методика, учитывающая показатели качества нефтепродуктов, вовлекаемых в смешение. При составлении балансных соотношений было сделано допущение, что все базовые физико-химические свойства (плотность, октановое число, содержание серы, фракционный состав и т. д.) являются аддитивными либо по массе, либо по объему.

Для расчета октановых чисел смеси применялась следующая формула:

$$ИОЧ(g_1, \dots, g_n)_{см} = \frac{(g_i / \rho_i) \cdot ИОЧ_i}{g_{см} / \rho_{см}},$$

где $ИОЧ$ – исследовательское октановое число; ρ_i – плотность i -го компонента; g_i – расход i -го компонента.

В работе [6] разработана методика расчета детонационной стойкости основных гомологических групп углеводородов в зависимости от температуры кипения:

$$ИОЧ = a + b(T) + c(T)^2 + d(T)^3 + e(T)^4,$$

$$T = \frac{T_b}{100},$$

где T_b – нормальная температуры кипения; a, b, c, d – эмпирические коэффициенты.

Для расчета детонационной стойкости товарного бензина авторы принимают, что бензиновая смесь состоит из четырех модельных компонентов: нормальных алканов, изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов. Тогда формула для расчета октановых чисел товарных бензинов будет иметь следующий вид:

$$ИОЧ = x_{NP}(ИОЧ)_{NP} + x_{IP}(ИОЧ)_{IP} + x_N(ИОЧ)_N + x_A(ИОЧ)_A,$$

где x_{NP}, x_{IP}, x_N, x_A – объемная доля нормальных алканов, изоалканов, циклоалканов и ароматических углеводородов.

Поскольку в основу методик первой группы заложены косвенные зависимости между детонационной стойкостью бензинов и их различными физико-химическими показателями и не учитывается компонентный состав бензинов, данные методики обладают низкой прогнозирующей способностью и дают высокую погрешность.

Вторая группа методик, учитывающая покомпонентный или групповой углеводородный состав бензина, является более распространенной.

Первые работы в этом направлении относятся к шестидесятым годам прошлого века. В них для расчета октановых чисел (ОЧ) были использованы линейные зависимости, а также формулы, базирующиеся на покомпонентном и групповом углеводородном составе x_i бензина. В 80-е гг. XX в. приобрели широкое использование зависимости для описания процессов смешения с помощью полиномов второго и третьего порядков:

$$ОЧ_{смеси} = \sum_i \alpha_i x_i + \sum_{i,j} \alpha_{ij} x_i x_j + \sum_{i,j,k} \alpha_{ijk} x_i x_j x_k,$$

где $\alpha_i, \alpha_j, \alpha_k$ – коэффициенты, полученные с помощью уравнений регрессии, построенных по приготовленным в лаборатории бензиновым смесям с использованием симплекс-решетчатого планирования эксперимента [2].

В работе [7] предложена модель для определения октановых чисел товарных бензинов, учитывающая их компонентный состав. Для данной модели была разработана база данных по октановым числам компонентов (агрегированных групп углеводородов), включающая 57 групп. В состав базы данных входят: 32 группы алканов нормального и изомерного строения; 6 групп нафтенных; 7 групп ароматических углеводородов; 9 групп алкенов и 3 – оксигенатов. Предложенная модель позволяет предсказывать октановое число бензинов в пределах стандартной ошибки, равной единице, и имеет следующий вид:

$$ОЧ = \frac{\sum_{PONA} (v_i \beta_i ОЧ_i) + I_p \sum_P (v_i \beta_i ОЧ_i)}{\sum_{PONA} (v_i \beta_i) + I_p \left(\sum_P (v_i \beta_i) - \sum_P v_i \right)},$$

где v_i – объемная доля молекулы i ; β – регулируемый параметр; I_p – период взаимодействия; $PONA$ – парафины, олефины, нафтены и ароматические углеводороды.

В модели учитывается, что октановое число углеводородов, входящих в состав бензинов, не всегда соответствует октановым числам индивидуальных углеводородов, поскольку свойства компонентов в смеси зависят от общего углеводородного состава топлива.

В работе [8] представлен метод расчета октановых чисел бензинов, основанный на учете их углеводородного состава. Индивидуальные компоненты, входящие в состав топлив, распределены в 31 группу согласно следующим характеристикам: химическое родство, температура кипения и время удержания. Разработанная модель имеет следующий вид:

$$ОЧ = \beta_0 \left(\sum_{i=1}^{31} (a_i c_i) \right) + \sum_{i=1}^{31} (\beta_i c_i),$$

где a_i – октановое число i -го компонента; c_i – массовая доля i -го компонента; β_0 и β_i – коэффициенты регрессии.

Методики расчета детонационной стойкости, относящиеся ко второй группе, являются более распространенными, так как учитывают компонентный состав бензинов. Они обладают более высокой точностью и прогнозирующей способностью. Однако в большинстве из них не учитываются неаддитивность октановых чисел смешения и межмолекулярные взаимодействия, возникающие между компонентами в бензиновой смеси.

Методика расчета октановых чисел бензинов на основе учета межмолекулярных взаимодействий

Разработанная математическая модель для расчета октановых чисел товарных бензинов была основана на анализе причин отклонения октановых чисел смешения от аддитивности [9, 10]. В практике компаундирования замечено, что чем больше различаются молекулы смешиваемых компонентов, тем больше наблюдаемые отклонения от поведения идеальных растворов [11].

Причиной отклонений может являться наличие межмолекулярных взаимодействий между молекулами углеводородов, входящих в состав бензинов. Что касается сил межмолекулярного взаимодействия, то они тем выше, чем больше полярных молекул в составе бензиновой смеси [12, 13]. По величине дипольного момента можно судить об изомерии и конформации органических соединений, конфигурации координационных узлов комплексов, о взаимном влиянии атомов и связей в молекуле. Поскольку детонационная стойкость является характеристикой, напрямую зависящей от структуры молекул, межмолекулярные силы, возникающие между молекулами будут влиять на неаддитивность октановых чисел смешения бензинов. Поэтому октановые числа смешения можно представить в виде суммы двух составляющих: аддитивной и неаддитивной. Аддитивная составляющая представляет собой произведение концентрации компонентов смеси на их октановое число.

$$ОЧ_{см} = \sum_{i=1}^{97} (ОЧ_i \cdot C_i) + B, \quad (1)$$

где $ОЧ_{см}$ – октановое число смешения бензинов по исследовательскому или моторному методам; B – суммарное отклонение октановых чисел от аддитивности; C_i – концентрация i -го компонента, мас. %.

$$B = \sum_{i=1}^{96} \sum_{j=2}^{97} B_i B_j C_i C_j, \quad (2)$$

где B_i , B_j – величина, характеризующая склонность i -й (j -й) молекулы к межмолекулярному взаимодействию, которую можно выразить через дипольные моменты молекул:

$$B_i = \alpha D_i^n, \quad (3)$$

где α и n – коэффициенты, определяющие зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от дипольного момента D , численно равные 2,21 и 1,09 соответственно. Формула (3) была получена при обработке экспериментальных данных, представленных в работе [11]. Считаем, что отклонения от аддитивности будут возникать в результате взаимодействий молекул, обладающих дипольными моментами не равным нулю.

Для оценки и прогнозирования величины B_i были проведены расчеты дипольных моментов молекул углеводородов, входящих в состав товарных бензинов. Расчет был произведен методом Хартри-Фока RHF базис 3–21G, с использованием пакета квантово-химических программ. Результаты этих расчетов представлены в работе [9].

Полярностью обладают не только углеводороды бензиновой фракции, но и добавки, вовлекаемые в процесс компаундирования. Так расчетные значения дипольных моментов метил-трет-бутилового эфира и этанола равны 1,77 и 1,62 соответственно. Справочные значения дипольных моментов для метил-трет-бутилового эфира и этанола составляют 1,70 и 1,65.

Для практического использования предложенной модели (1–3) для расчета октановых чисел бензинов необходимо создание базы данных по октановым числам компонентов, входящих в состав товарных бензинов. Поскольку создание базы данных, включающей индивидуальный углеводородный состав бензинов, является затруднительным из-за многокомпонентности бензинов, поэтому было проведено агрегирование углеводородов в группы на основании химического родства, схожести строения, детонационной стойкости компонентов и т. д.

Разработка агрегированной базы данных по октановым числам

Для данной модели была разработана база данных по октановым числам компонентов, включающая 90 групп углеводородов и 7 оксигенатов. Агрегирование углеводородов по группам осуществлялось на основе сходства их по химической структуре и детонационной стойкости. Наиболее полно в базе данных представлены углеводороды с числом атомов углерода от C_3 до C_8 , поскольку концентрация именно этих углеводородов в бензиновой смеси наибольшая. Более крупные углеводороды, начиная от C_9 , были объединены в группы. Так для изоалканов агрегирование осуществлялось по 3 основным подгруппам: монометилалканы,

диметилалканы и триметилалканы. В свою очередь диметилалканы были также разделены на 2 подгруппы: с центральным и с крайним расположением радикалов. Подобное разделение на группы было целесообразно по следующим причинам: во-первых, величина октанового числа существенно зависит от степени разветвленности углеводородов; во-вторых относительное распределение изомеров в топливах различного производства неравномерно, так в алкилатах преобладают триметилизомеры, в то время как в риформатах – монометилизомеры [7]. В отличие от базы данных, представленной авторами [7], нами было предложено дополнительное разделение диметилизомеров на подгруппы с центральным и с крайним расположением радикалов, поскольку взаимное расположение радикалов относительно друг друга существенно влияет на величину октанового числа.

Разработка базы данных по октановым числам осуществлялась с использованием справочной и научной литературы [7, 11, 14–17]. Для тех углеводородов, чьи октановые числа неизвестны, были проведены расчеты с использованием зависимости реакционной способности углеводородов от числа атомов углерода в молекуле.

Таким образом, разработанная база данных включает 97 компонентов: 10 нормальных алканов; 40 изоалканов; 18 циклоалканов; 13 ароматических углеводородов, 9 алкенов и 7 оксигенатов. Значения октановых чисел по исследовательскому (ИОЧ) и моторному методам (МОЧ) углеводородов приведены в табл. 1.

Подобная база данных является единым шаблоном, согласно которому углеводороды, входящие в состав потоков, направляемых на компаундирование для получения товарного бензина требуемой марки, распределяются в файл с исходными данными. Часть углеводородов так и записываются в файл в виде индивидуальных углеводородов, часть агрегируются в более крупные группы, например группа «нафтены C_8 » включает в себя нафтены с восьмью атомами углерода. Таким образом, вся информация по углеводородному составу потоков, получаемая после хроматографического анализа, обрабатывается и записывается в файл с данными, где количество компонентов сокращается до 97.

Для проверки достоверности значений октановых чисел, представленных в базе данных, были проведены расчеты октановых чисел изомеризата с установки Л-35–11/300, где доля ароматических углеводородов, склонных к межмолекулярным взаимодействиям минимальна (табл. 2). Источником экспериментальных данных является единая тематическая витрина данных ЕТВД (электронный ресурс) ОАО «КИНЕФ», ОАО «Ачинский НПЗ», ОАО «Комсомольский НПЗ».

Неаддитивная составляющая $B(1)$ в этом случае стремится к нулю. Результаты расчетов показали, что использование предложенной базы данных позволяет рассчитывать октановые числа по мотор-

Таблица 1. Агрегированная база данных по октановым числам

Алканы	ИОЧ	МОЧ	Циклоалканы	ИОЧ	МОЧ
Пропан	105,7	100	Циклопентан	100	84
Н-бутан	93,6	90,1	Циклогексан	83,0	77,2
Н-пентан	61,7	61,9	Метилциклопентан	91,3	80
Н-гексан	24,8	26	Метилциклогексан	74,8	71,1
Н-гептан	0	0	Этилциклопентан	67,2	61,2
Н-октан	-15	-20	Диметилциклопентаны (центр)	107,8*	103,2*
Н-нонан	-20	-20	Диметилциклопентаны (крайн.)	92*	84*
Н-декан	-30	-30	Этилциклогексан	46,5	40,8
Н-ундекан	-35	-35	Диметилциклогексаны (центр)	80,9	78,6
Н-додекан	-40	-40	Диметилциклогексаны (крайн.)	69	64
И-бутан	102	97,6	Триметилциклопентаны	122,6*	105,5*
И-пентан	92,3	90,3	Н-пропилциклопентан	31,2	28,1
Монометилпентаны	73,9	74	C ₈ нафтенy	55	50
2,2-диметилбутан	91,8	93,4	Н-пропилциклогексан	17,8	14
2,3-диметилбутан	105,8	94,3	Изопропилциклогексан	62,8	61,1
2-метилгексан	42,4	46,4	Изобутилциклопентан	33,4	28,2
3-метилгексан	52	55	C ₉₊ нафтенy	35	30
3-этилпентан	65	69,3	Триметилциклогексаны	81,3	82,6
2,4-диметилпентан	83,1	83,8	Ароматика		
2,3-диметилпентан	91,1	88,5	Бензол	113,0	111,6
2,2-диметилпентан	92,8	95,6	Толуол	115,7	102,1
3,3-диметилпентан	80,8	86,6	О-ксилол	115	111
2,2,3-триметилбутан	112,1	101,1	П-ксилол	115	111
2-метилгептан	21,7	23,8	М-ксилол	115	111
3-метилгептан	26,8	35	Этилбензол	106	97,9
4-метилгептан	26,7	39	Н-пропилбензол	105,1	98,7
3-этилгексан	33,5	52,4	Изопропилбензол	110	99,3
2,5-диметилгексан	55,5	55,7	1-метил-3-этилбензол	109	100
2,4-диметилгексан	65,2	69,9	Ароматика C ₉	110	101
2,3-диметилгексан	71,3	78,9	Ароматика C ₁₀	109	98
3,4-диметилгексан	76,3	81,7	Ароматика C ₁₁	105	94
2,2-диметилгексан	72,5	77,4	Ароматика C ₁₂	102	90
3,3-диметилгексан	75,5	83,4	Олефины		
3-этил-2метилпентан	87,3	88,1	Н-бутен	98,7	82,1
3-этил-3метилпентан	80	88,7	Н-пентен	90	77,2
2,3,4-триметилпентан	102,7	95,9	И-пентен	103	82
2,2,4-триметилпентан	100	100	Циклопентен	93,3	69,7
2,2,3-триметилпентан	109,6	99,9	Н-гексен	90	80
2,3,3-триметилпентан	106,1	99,4	И-гексен	100	83
2,2,3,3-тетрабутан	137	117	C ₆ циклоалкены	95	80
Монометилоктаны	15	22,3	C ₇ алкены	90	78
Диметилгептаны (центр)	64	64	C ₈ алкены	90	77
Диметилгептаны (крайн)	41	41	Оксигенаты		
Триметилгексан	100	93	Этанол	108	92,9
Тетраметилпентан	116	116	Изопропанол	122	98
Монометилнонан	10	10	Изобутанол	105	92
Диметилоктан (центр)	45	45	Третбутанол	109	94
Диметилоктан (крайн)	35	35	Метил-трет-бутиловый эфир	115,2	97,2
Триметилгептан	95	87	Метил-трет-амиловый эфир	115	98
Изо-C ₁₁₊	5	5	Диизопропиловый эфир	110	100

*Расчетные октановые числа.

ному и исследовательскому методам с погрешностью, не превышающей одного пункта, и может быть использовано для расчета как октановых чисел товарного бензина, так и его отдельных составляющих (рифформат, изомеризат, алкилат и т. д.).

Таблица 2. Результаты расчета октановой характеристики изомеризата с установки Л-35-11/300

Содержание, мас. %	28.10.08	20.11.08	09.12.08	07.05.09	13.08.09	15.09.09
Парафины	20,62	20,33	19,31	21,33	20,25	19,86
Изопарафины	73,58	71,45	76,31	69,96	75,37	76,73
Нафтенy	5,79	8,21	4,37	8,69	4,37	3,4
Ароматика	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01
Плотность, кг/м ³	846,82	819,82	811,57	765,82	788,32	796,57
ИОЧ эксп.	82,0	81,2	81,3	80,5	80,8	80,7
ИОЧ расч.	81,1	80,4	80,6	79,8	80,8	80,7
ИОЧ расч.	82,6	82,1	82,0	81,6	82,3	82,1
Суммарное отклонение от аддитивности	0,5	0,6	0,6	0,6	0,5	0,6
Абсолютная погрешность	0,9	0,8	0,7	0,7	0,0	0,0

Результаты и обсуждения

С целью оценки адекватности математической модели (1–3) реальному процессу были проведены расчеты октановых чисел основных компонентов товарных бензинов: продуктов процессов изомеризации, риформинга и т. д. Результаты расчетов представлены в табл. 3–4.

Таблица 3. Результаты расчета октановой характеристики катализата с установки каталитического риформинга Ачинского НПЗ

Содержание, мас. %	26.08.09	09.09.09	23.09.09	07.10.09	21.10.09	04.11.09
Парафины	5,48	5,29	5,00	5,60	5,91	5,00
Изопарафины	19,38	18,51	16,09	18,82	19,97	17,43
Нафтенy	4,55	4,88	4,94	4,70	4,91	4,41
Ароматика	70,59	71,32	73,97	70,87	69,21	73,16
Плотность, кг/м ³	812,8	816,0	821,7	813,4	810,3	818,9
ИОЧ эксп.	97,62	98,21	100,14	98,06	96,86	99,07
ИОЧ расч.	97,87	98,65	100,48	97,65	96,36	99,71
ИОЧ расч.	87,20	88,05	89,54	86,90	85,77	88,87
Суммарное отклонение от аддитивности	-4,80	-4,20	-4,10	-4,90	-4,90	-4,70
Абсолютная погрешность	0,25	0,44	0,34	0,41	0,50	0,64

Анализ результатов показал, что предложенная математическая модель процесса компаундирования товарных бензинов позволяет рассчитывать октановые числа по моторному и исследовательскому методам с погрешностью, не превышающей одного пункта.

С использованием разработанной модели были получены различные варианты компаундирования потоков для получения товарных бензинов требуемых марок (табл. 5).

Таблица 4. Октановые числа риформата с установки каталитического риформинга Комсомольского НПЗ

Содержание, мас. %	07.04.09	14.04.09	21.04.09	28.04.09	05.05.09	12.05.09
Парафины	9,10	9,17	8,83	10,10	9,89	8,07
Изопарафины	23,15	22,73	21,43	23,27	22,93	20,00
Нафтенy	5,21	4,74	5,24	4,69	4,28	4,33
Ароматика	62,55	63,35	64,50	61,95	62,90	67,60
ИОЧ эксп.	94,79	94,62	95,68	95,25	96,03	98,89
ИОЧ расч.	95,75	94,83	95,72	95,09	96,05	97,83
МОЧ эксп.	85,36	85,09	85,88	85,12	85,79	87,19
МОЧ расч.	86,26	85,24	86,05	85,52	86,39	87,62
Суммарное отклонение от аддитивности, В	-3,91	-4,20	-4,31	-3,82	-4,02	-4,35
Абсолютная погрешность по МОЧ	0,90	0,15	0,17	0,40	0,60	0,43
Абсолютная погрешность по ИОЧ	0,96	0,21	0,04	0,16	0,02	1,06

Таблица 5. Рассчитанные варианты компаундирования

Наименование	Плотность, кг/м ³	ИОЧ 92			ИОЧ 95		
		I	II	III	I	II	III
Бензин прямой перегонки	713	7,5	10	12	5	0	5
Стабильный катализат	732	78,1	65	63	70	65	70
Н-бутан	400	8	3	3	8	3	4
Изопентан	600	1,4	5	3	3	3	3
Толуол	865	-	5	5	3	3	3
Изомеризат	653	5	10	10	7	20	7
Метил-трет-бутиловый эфир	747	-	2	4	4	6	8
МОЧ	-	83,0	83,0	82,5	84,8	86,0	85,1
ИОЧ	-	92,4	92,3	92,0	94,5	95,5	95,3

Выводы

Предложена математическая модель расчета октановых чисел бензинов на основе учета межмолекулярных взаимодействий компонентов в бензиновой смеси. Разработанная модель позволяет рассчитывать октановые числа бензинов после узла смешения по моторному и исследовательскому методам. Данная модель может быть использована при разработке оптимальных рецептур приготовления бензинов требуемых марок. Для проверки модели на адекватность были проведены расчеты с использованием данных с промышленных установок, погрешность расчетов не превышает требования ГОСТ 511-82 о воспроизводимости результатов определения октанового числа по моторному методу. Использование в расчетах единой базы данных по октановым числам позволяет унифицировать и упростить процесс расчета, за счет систематизации индивидуального углеводородного состава бензиновых фракций в единый файл с данными.

Научно-исследовательская работа проводилась в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левин И.А., Попов А.А., Энглин Б.А. Определение октановых чисел бензинов прямой перегонки по их физико-химическим показателям // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 5. – С. 10–12.
2. Жоров Ю.М., Гуреев А.А., Смилович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. – М.: Химия, 1981. – 219 с.
3. Гошкин В.П., Поздьяев В.В., Дрогов С.В., Кузичкин Н.В. Моделирование смешения нефтепродуктов нефтепродуктов // Химическая промышленность. – 2001. – № 7. – С. 49–52.
4. Поздьяев В.В., Сомов В.Е., Лисицын Н.В., Кузичкин Н.В. Оптимальное компаундирование бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 10. – С. 53–57.
5. Рао П. Исследование зависимости между детонацией и физическими свойствами // Нефтегазовые технологии. – 2007. – № 7. – С. 103–109.
6. Albahri T.A. Structural Group Contribution Method for Predicting the Octane Number of Pure Hydrocarbon Liquids // Ind. Eng. Chem. Res. – 2003. – V. 42. – № 3. – P. 657–662.
7. Ghosh P., Hickey K.J., Jaffe S.B. Development of a Detailed Gasoline Composition – Based Octane Model // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V. 45. – № 1. – P. 337–345.
8. Lugo H.J. Correlations between Octane Numbers and Catalytic Cracking Naphtha Composition // Ind. Eng. Chem. Res. – 1999. – V. 38. – № 5. – P. 2171–2176.
9. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т. Учет интенсивности межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси при математическом моделировании процесса компаундирования товарных бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2010. – № 9. – С. 9–14.
10. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Смышляева Ю.А. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 314. – № 3. – С. 81–85.
11. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д. Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. – Томск: СТТ, 2000. – 192 с.
12. Данилов А.М. Введение в химотологию. – М.: Изд-во «Техника»; ООО «ТУМА ГРУПП», 2003. – 464 с.
13. Филиппов Л.П., Артамонов В.Г., Воробьева Е.В. и др. Жидкие углеводороды и нефтепродукты / под ред. М.И. Шахпаронова, Л.П. Филиппова. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 192 с.
14. Anderson P.C., Sharkey J.M., Walsh R.P. Calculation of Research Octane Number of Motor Gasolines from Chromatographic Data and a New Approach to Motor Gasoline Quality Control // J. Inst. Pet. – 1972. – V. 59. – № 560. – P. 83–91.
15. Perdih A., Perdih F. Chemical Interpretation of Octane Number // Acta Chim. Slov. – 2006. – № 53. – P. 306–315.
16. Татевский В.М. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 427 с.
17. Тиличев М.Д. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов: Вып. 6. – М.: Гостоптехиздат, 1957. – 734 с.

Поступила 01.09.2010 г.

УДК 541.11/.118

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ВЫСШИХ ПАРАФИНОВ C₉–C₁₄ НОРМАЛЬНОГО СТРОЕНИЯ

Е.В. Францина, Ю.И. Афанасьева, Е.Н. Ивашкина, Э.Д. Иванчина

Томский политехнический университет
E-mail: evf@tpu.ru

На основе термодинамического моделирования различного типа реакций процесса дегидрирования высших углеводородов C₉–C₁₄ нормального строения оценена вероятность их протекания и составлена формализованная схема превращений веществ. С использованием квантово-химических методов расчета показано, как изменяются основные термодинамические характеристики реакций в условиях промышленного процесса.

Ключевые слова:

Дегидрирование, высшие парафины, квантово-химические расчеты, термодинамика.

Key words:

Dehydrogenation, higher paraffins, quantum-chemical calculations, thermodynamic.

В последнее время все больше внимания уделяется моделированию и созданию компьютерных моделирующих систем многокомпонентных каталитических процессов химической и нефтехимической промышленности. Это требует большого объема экспериментальных исследований. Для их сокращения при сопоставлении различных химических схем синтеза следует использовать закономерности химической термодинамики. Термодинамическое моделирование дает информацию об энергетике процесса и составе продуктов реак-

ции, позволяет качественно и количественно оценить возможность протекания реакций, определить оптимальные параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход целевого продукта при минимальных затратах производства. Кроме того такой анализ позволяет сократить математическое описание процесса при составлении его модели.

Осуществить термодинамический анализ протекающих в процессе реакций, т. е. определить основные параметры (энтальпию, энтропию и энер-