

УДК 665.71:544.18

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

А.А. Петрова, М.В. Киргина, Э.Д. Иванчина, М.В. Майлин

Томский политехнический университет

E-mail: petrova-a@sibmail.com

Представлена методика расчета октановых чисел индивидуальных углеводородов в рядах *n*-алканов и 2-метилалканов на основе расчета энергий диссоциации молекул с использованием методов квантовой химии. Рассчитанный с использованием разработанной методики набор октановых чисел использован для расчета октановых чисел смешения базовых компонентов товарных бензинов.

Ключевые слова:

Октановое число, энергия диссоциации, методы квантовой химии, компаундирование.

Key words:

Octane number, dissociation energy, quantum chemistry methods, compounding.

В настоящее время общей мировой тенденцией, наиболее ярко выраженной в промышленно развитых странах, стало ужесточение экологического законодательства, направленное на снижение вредных выбросов при сжигании топлив, а также на постоянный рост требований к качеству нефтепродуктов. Происходящие в настоящее время структурные изменения на мировом рынке химической и нефтехимической продукции серьезно усложняют позиции российских компаний в борьбе за рынки сбыта. Конкурентоспособна только высокотехнологичная и качественная продукция [1].

В схеме современного нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) всегда присутствует процесс компаундирования высокооктановых бензинов. Этот процесс обеспечивает получение высокооктанового бензина, отвечающего требованиям ГОСТ. Компаундирование — процесс смешения прямогонных фракций с компонентами вторичных процессов и присадками для получения высокооктанового автомобильного бензина.

В России объем переработки нефтяного сырья по сравнению с 2005 г. увеличился на 17 %, структура же производства продукции на отечественных НПЗ за предыдущие десять лет (2000–2010 гг.) практически не изменилась. Качество автомобильных бензинов улучшается вслед за изменением структуры парка автомобилей. Доля выпуска низкооктановых автобензинов А-76 (80) сократилась с 57 % в 2000 г. до 17 % в 2009 г. К 2020 г. планируется, что качество 80 % выпускаемого бензина будет соответствовать Евро-5 [1].

Необходимость улучшения качества автомобильных бензинов в России связана с ростом потребления высокооктановых топлив и повышением экологических требований к ним. Ужесточение в последние годы экологических требований к их качеству направлено на ограничения содержания в бензинах ароматических углеводородов и сернистых соединений, а также на улучшение детонационных характеристик.

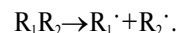
Одним из основных показателей качества товарного бензина служит его детонационная стой-

кость, оцениваемая октановым числом. Детонационная стойкость основных видов углеводородных топлив (бензинов и дизельных топлив) определяет их эффективное сгорание и напрямую связана с эксплуатационными и экологическими характеристиками транспортных средств. Существующие математические методы расчета детонационной стойкости бензинов основаны на покомпонентном и групповом углеводородном составе топливной смеси. Учитывая многокомпонентность бензинов, прогнозирование октановых чисел индивидуальных углеводородов является затруднительным. На сегодняшний момент детонационная стойкость многих индивидуальных углеводородов остается неизвестной, имеющиеся данные в литературе различаются, а иногда носят противоречивый характер, что затрудняет определение октановых чисел смесей.

Одной из возможностей оценить детонационную стойкость молекулы является расчет энергии ее диссоциации. Данная методика позволит надежно рассчитывать октановые числа индивидуальных углеводородов, т. к. она основывается на механизме детонации в двигателе.

Детонация имеет цепной механизм, по которому одной из основных стадий является стадия инициирования радикалов (разрыв С-С связей). Детонация представляет собой разрыв молекулы, следовательно, логичным является предположить, что чем сложнее разорвать молекулу, тем выше её детонационная стойкость.

Традиционно энергией диссоциации связи (или просто энергией связи) R_1-R_2 называют энтальпию реакции:



Основным соотношением термодинамики свободных радикалов является формула (1), определяющая величину энергии (энтальпии) диссоциации химической связи [2, 3]:

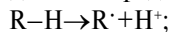
$$D(R_1-R_2) = \Delta H_f^\circ(R_1\cdot) + \Delta H_f^\circ(R_2\cdot) - \Delta H_f^\circ(R_1R_2), \quad (1)$$

где D — энергия диссоциации химической связи (энтальпия реакции разрыва химической связи);

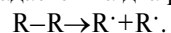
R_1-R_2 – химическая связь фрагментов R_1 и R_2 в молекуле R_1R_2 ; ΔH_f° – энтальпия образования из элементов при стандартных условиях ($P=1$ атм., $T=298,15$ K); R^\cdot – свободный радикал.

Учитываем, что при сгорании в двигателе распад молекул осуществляется по двум типам, от типа разрыва связи зависит склонность к детонации или устойчивость к ней:

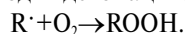
1) молекула распадается на радикал R^\cdot и H^\cdot :



2) молекула распадается на два радикала R^\cdot :



Реакция по типу 1 приводит к образованию пероксидов, они со взрывом окисляются и в результате этого происходит детонация:



Таким образом, для оценки детонационной стойкости молекул углеводородов, входящих в состав бензинов, необходим расчет энергий диссоциации молекул по типу разрыва молекулы на два радикала (C–C).

Ранее на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ была разработана математическая модель для расчета октановых чисел товарных бензинов, учитывающая вклад межмолекулярных взаимодействий в неаддитивность октановых чисел смешения [4].

В данной модели при расчете детонационной стойкости бензиновых композиций учитываются октановые числа индивидуальных углеводородов, поэтому их достоверное определение необходимо для точного расчета октановых чисел товарных бензинов.

Вместе с тем, в литературных источниках [5–11] наблюдается значительный разброс показателей детонационной стойкости различных углеводородов. В наибольшей степени отличаются октановые числа ароматических углеводородов (до 13 пунктов), у n-алканов и изоалканов также наблюдаются

различия до 10,2 пунктов, у алкенов максимальный разброс составляет 5 пунктов, наименьшие отклонения – у циклоалканов (до 2 пунктов).

Оценить детонационную стойкость индивидуальных углеводородов возможно с использованием методов квантовой химии, реализуемых в таких программах, как Gaussian и Chemcraft, которые заключаются в расчете энтальпии молекул углеводородов, входящих в состав товарных бензинов. По энтальпии можно определить энергию диссоциации молекул, являющуюся показателем детонационной стойкости, а следовательно, и качества бензина.

Таким образом, целью данной работы является разработка методики расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов на основе расчета энергий диссоциации молекул с использованием методов квантовой химии.

Таблица 1. Рассчитанные значения энергий диссоциации некоторых углеводородов бензиновой смеси

Углеводород	Энергия диссоциации, кДж/моль
n-алканы	
пропан	329,19
n-бутан	315,57
n-пентан	299,30
n-гексан	283,21
n-гептан	279,30
n-октан	272,36
n-нонан	268,70
n-декан	258,81
n-ундекан	255,05
n-додекан	250,67
изоалканы	
и-бутан	316,39
и-пентан	298,32
2-метил-пентан	289,64
2-метил-гексан	287,07
2-метил-гептан	282,69

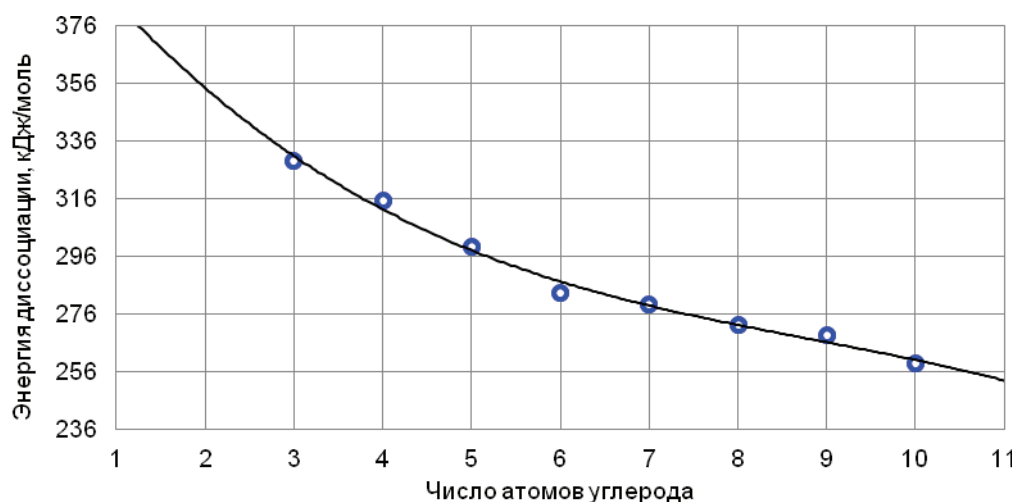


Рис. 1. Зависимость энергии диссоциации от числа атомов углерода для n-алканов

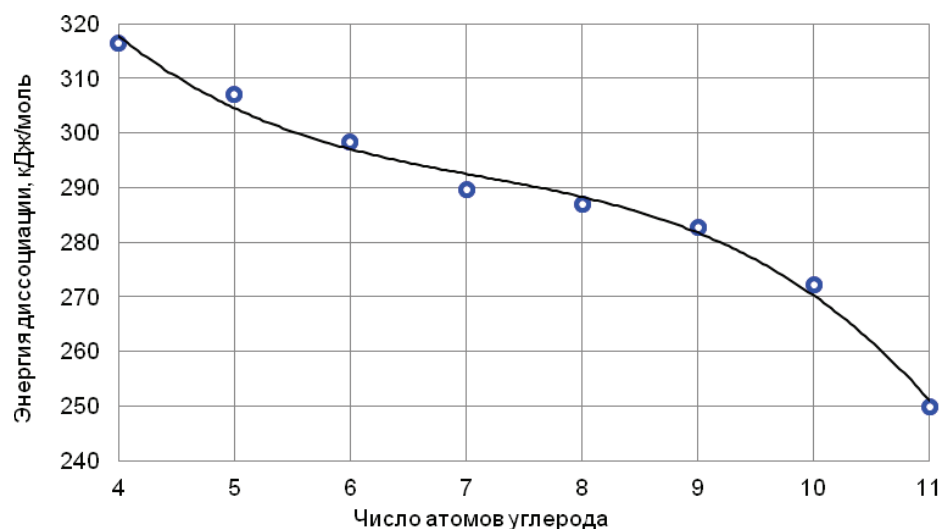


Рис. 2. Зависимость энергии диссоциации от числа атомов углерода для 2-метилалканов

В ходе работы были проведены расчеты энтальпий (энергий диссоциации) молекул н-алканов и изоалканов (в частности, для ряда 2-метилалканов), входящих в состав товарных бензинов (табл. 1), и построены зависимости энергии диссоциации от числа атомов углерода в молекулах углеводородов (рис. 1, 2). Молекулы разрывались на два радикала приблизительно посередине, расчет проводился методом DFT базис DGDZVP с использованием пакета квантово-химических программ Gaussian и Chemcraft при условиях сгорания топлива в двигателе внутреннего сгорания ($T=900$ К, $P=8,883$ атм.).

Таким образом, были установлены следующие зависимости энергии диссоциации от числа атомов углерода в молекулах углеводородов:

- для н-алканов:

$$E_d = -0,15N^3 + 3,89N^2 - 40,27N + 420,63; \quad (2)$$

- для 2-метилалканов:

$$E_d = -0,93N^3 + 22N^2 - 175,44N + 760,36, \quad (3)$$

где E_d – энергия диссоциации, кДж/моль; N – число атомов углерода.

С использованием рассчитанных и спрогнозированных значений энергий диссоциации были установлены количественные зависимости октановых чисел по исследовательскому (ОЧИ) и моторному методам (ОЧМ) н-алканов и 2-метилалканов от значений их энергий диссоциации (рис. 3, 4).

Выполненные исследования показали линейную зависимость ОЧИ и ОЧМ от значений энергии диссоциации для н-алканов и параболическую зависимость для 2-метилалканов, что позволило установить численные зависимости для выполнения прогнозных расчетов октановых чисел индивидуальных углеводородов различных гомологических рядов в зависимости от энергии диссоциации:

- для н-алканов:

$$\text{ОЧИ} = 2,09E_d - 577,41, \quad (4)$$

$$\text{ОЧМ} = 2,15E_d - 593,36; \quad (5)$$

- для 2-метилалканов:

$$\text{ОЧИ} = -0,14E_d^2 + 86,78E_d - 13254, \quad (6)$$

$$\text{ОЧМ} = -0,14E_d^2 + 83,37E_d - 12710. \quad (7)$$

Таблица 2. Спрогнозированные значения энергии диссоциации высших углеводородов бензиновой смеси

Число атомов углерода	Энергии диссоциации, кДж/моль
н-алканы	
11	255,05
12	250,67
13	246,71
14	243,10
15	239,78
16	236,72
изоалканы	
9	282,74
10	272,26
11	249,75

Вывявленные зависимости энергии диссоциации от числа атомов углерода были использованы для прогнозирования значения энергий диссоциации высших н-алканов и изоалканов (табл. 2).

Таблица 3. Новый набор октановых чисел индивидуальных углеводородов

Углеводород	ОЧИ		ОЧМ	
	справочное [5]	расчетное	справочное [5]	расчетное
н-пропан	105,7	109,9	100,0	106,5
н-бутан	93,6	84,7	90,1	95,5
н-пентан	61,7	50,6	61,9	60,5
н-гексан	24,8	16,9	26,0	25,8
н-гептан	0	0	0	0
н-октан	-15,0	-9,0	-20,0	-15,9
н-нонан	-20,0	-16,7	-20,0	-23,8
н-декан	-30,0	-34,1	-30,0	-26,7
н-ундекан	-35,0	-42,0	-35,0	-34,8
н-додекан	-40,0	-51,2	-40,0	-44,3
и-бутан	102	104,4	97,6	96,8
и-пентан	92,3	101,3	90,3	96,4
2-метил-пентан	73,4	67,1	73,5	64,8
2-метил-гексан	42,4	52,8	46,4	51,5
2-метил-гептан	21,7	24,3	23,8	24,7

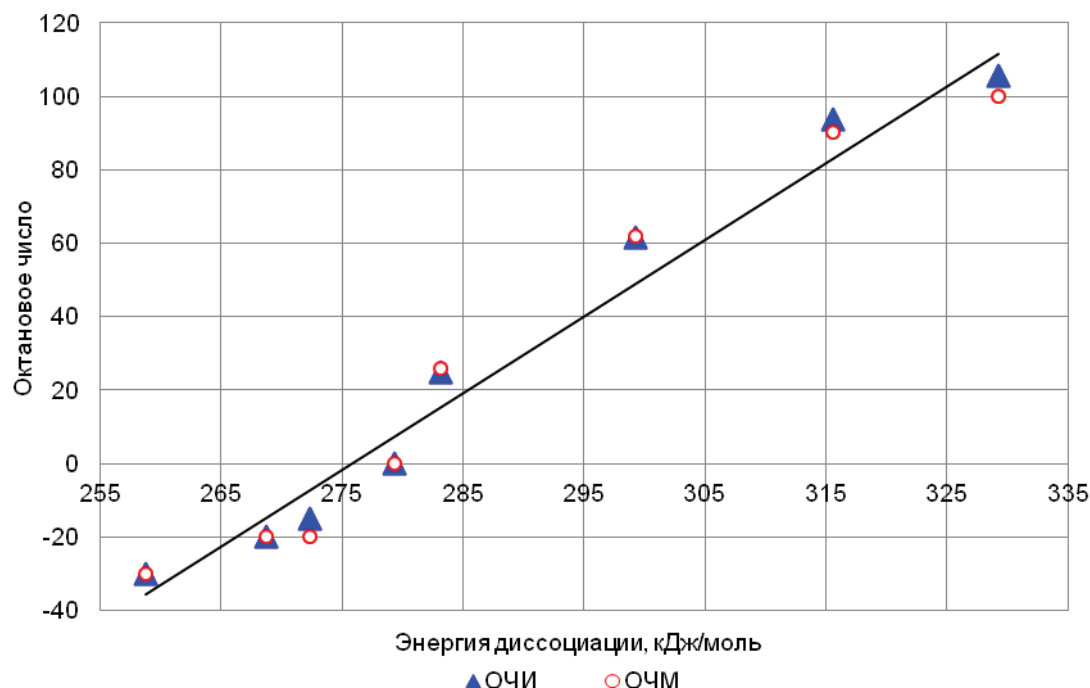


Рис. 3. Зависимость ОЧИ и ОЧМ от энергии диссоциации для n-алканов

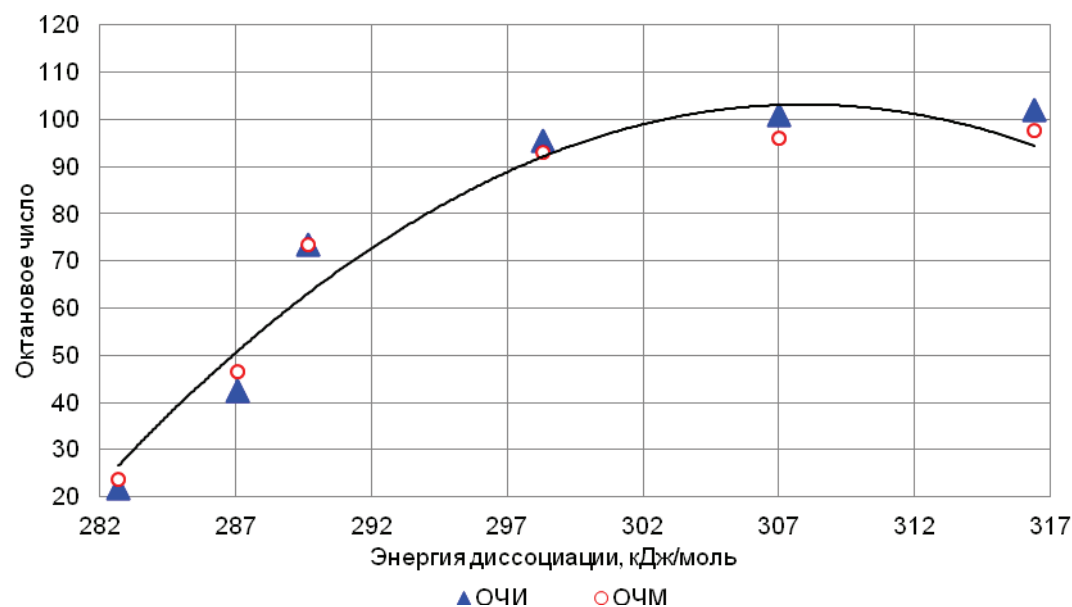


Рис. 4. Зависимость ОЧИ и ОЧМ от энергии диссоциации для 2-метилалканов

С использованием установленных зависимостей был рассчитан новый по сравнению с [5] набор октановых чисел индивидуальных углеводородов, который может быть использован в модели расчета октановых чисел смешения бензинов (табл. 3).

Анализ результатов показал, что разработанная методика на основе учета энергий диссоциаций молекул позволяет рассчитывать детонационную стойкость с приемлемой погрешностью, что даст возможность уточнить известные октановые числа углеводородов и тем самым повысить точность расчетов.

Для проверки нового, уточненного набора октановых чисел индивидуальных углеводородов были проведены расчеты октановых чисел смешения базовых компонентов товарных бензинов. Результаты расчета на новом наборе октановых чисел ($ОЧИ_{ин}$) были сопоставлены с октановыми числами, рассчитанными на основе литературных данных ($ОЧИ_{л}$) и экспериментальными значениями ($ОЧИ_{э}$) (табл. 4).

Анализ результатов показал, что новый набор октановых чисел позволяет рассчитывать октановые числа смешения потоков с меньшей погрешностью для всех представленных потоков. Данная

методика расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов может быть применена для расчета октановых чисел веществ, значения которых неточны либо неизвестны.

Таблица 4. Октановые числа смешения базовых компонентов товарных бензинов

Компонент бензина	ОЧИ _л	ОЧИ _{нн}	ОЧИ _з	Δ_1	Δ_2	Δ_3
Риформат 1	88,1	93,8	94,5	5,7	6,4	0,7
Риформат 2	92,1	96,5	96,2	4,4	4,1	0,3
Риформат 3	90,4	95,1	96,0	4,6	5,6	0,9
Бензин каталитического крекинга	81,3	85,9	86,0	4,6	4,7	0,1
Бензин-отгон гидроочистки	65,6	87,5	87,3	21,9	21,7	0,2
Бензин с газофракционирующей установки	64,0	83,8	82,8	19,8	18,8	1,0
Изомеризат 1	78,3	72,4	75,5	1,9	5,2	3,1
Изомеризат 2	87,0	87,2	86,7	0,3	0,3	0,5
Алкилат	91,2	93,4	93,3	2,2	2,1	0,1
Прямогонная фракция н. к. 20...80 °С	68,2	64,8	66,2	3,3	2,0	1,4
Прямогонная фракция н. к. 35...70 °С	71,9	68,9	64,3	3,0	7,6	4,6

$$\Delta_1 = |\text{ОЧИ}_{\text{нн}} - \text{ОЧИ}_l|; \Delta_2 = |\text{ОЧИ}_l - \text{ОЧИ}_z|; \Delta_3 = |\text{ОЧИ}_{\text{нн}} - \text{ОЧИ}_z|.$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левинбук М.И., Кочикян В.П., Штина А.А. О некоторых концептуальных проблемах модернизации нефтеперерабатывающей отрасли в России // Технологии нефти и газа. – 2009. – № 2. – С. 3–11.
2. Емельянов В.Е., Скворцов В.Н. Моторные топлива. Антдетонационные свойства и воспламеняемость. – М.: Изд-во «Техника»; ТУМА ГРУПП, 2006. – 192 с.
3. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфуллин И.Ш. Термохимия органических свободных радикалов. – М.: Наука, 2001. – 304 с.
4. Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Фан Ф. Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 4. – С. 3–8.
5. Смышляева Ю.А., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В., Зыонг Ч.Т., Фан Ф. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318. – № 9. – С. 75–80.

Выводы

1. С использованием методов квантовой химии рассчитаны энергии диссоциации индивидуальных углеводородов в гомологических рядах n-алканов и 2-метилалканов.
2. По рассчитанным значениям энергий диссоциации построены зависимости октанового числа углеводородов бензиновой смеси от значений энергии разрыва связи и найдены уравнения для расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов.
3. Разработана методика расчета детонационной стойкости индивидуальных углеводородов, позволяющая повысить точность расчетов октановых чисел базовых компонентов товарных бензинов и тем самым повысить эффективность процесса компаундирования.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение 14.В37.21.0825 «Прогнозирование экологических свойств нефтехимических продуктов, полученных при переработке фракции углеводородов C₁₂–C₂₇ в промышленных реакторах с использованием экспериментальных и квантово-химических методов».

6. Эксплуатационные характеристики нефти и нефтепродуктов. Октановое число. URL: <http://additive.spb.ru/octane-number.html> (дата обращения: 12.11.2012).
7. Октановое число // Википедия. URL: http://ru.wikipedia.org/wiki/Октановое_число (дата обращения: 02.12.2012).
8. Магарил Е.Р., Магарил Р.З. Моторные топлива. – М.: КДУ, 2008. – 160 с.
9. Школьников В.М. Горючие смазочные материалы: энциклопедический толковый словарь-справочник. – М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2010. – 756 с.
10. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.
11. Бакулин В.Н. Газовые топлива и их компоненты. – М.: ИД МЭИ, 2009. – 614 с.

Поступила 23.01.2013 г.