

5
应用拓扑指数计算润滑油馏分正构烷烃熔点21-24
张在龙 王贺振 劳永新 毕中明
(石油大学, 山东东营 257062)摘要 在分子图的距离矩阵和邻接矩阵基础上对润滑油馏分正构烷烃分子的拓扑指数进行了计算,并以 Balaban 中心指数的计算为例进行说明。求得 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃的 B 指数和 J 指数,并以 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃的熔点与其相关的拓扑指数进行多元线性拟合为例说明其应用。

关键词: 拓扑指数 馏出油 直链 烷烃 熔点 计算方法

1 前言

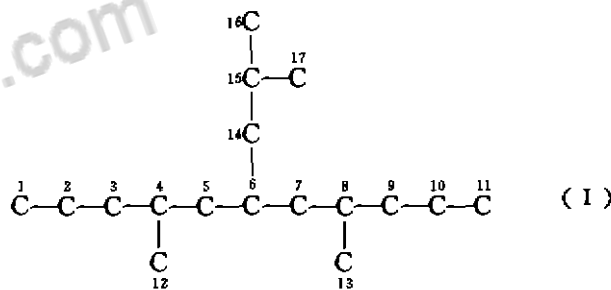
物质的性质与结构的关系是化学研究中的一个基本问题。为了研究二者的关系,人们采用了多种方法,拓扑指数法是其中的一种。它具有选择性高、相关性好等优点,成为研究有机化合物化学结构与性质关系的重要手段。拓扑指数法采用图论对有机化合物分子的化学结构进行分析,把分子的化学结构转化为定量的数值即拓扑指数。把拓扑指数与物质的性质相关联,产生回归方程。由回归方程预测化学结构已知而性质未知的有机化合物性质。

前人在有机化合物的物化性质与其化学结构关联方面做了许多工作,Wiener 等^[1]用 Wiener 指数 W 与烷烃的沸点关联;Pitzer 等^[2]用 Wiener 指数 W 预测合成润滑油的粘度,都取得了较好的效果。Mihalic 等人^[3]报道了小分子 $C_1 \sim C_{10}$ 链烷烃的 6 个拓扑指数 (W 、 Z 、 H 等)的数据。但是,在实际应用中涉及到的有机化合物分子量都较大(如润滑油馏分的烃类分子),尚未见到有关大分子量有机化合物的较为全面的拓扑指数计算的报道。因此,本文对润滑油馏分正构烷烃的 Balaban 中心指数 B 和 Balaban 指数 J 这两种拓扑指数进行了计算,并将这两种指数与 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃的熔点进行多元线性拟合,得到可用于预测大分子正构烷烃熔点的方程。

2 润滑油馏分正构烷烃的 B 与 J 拓扑指数的计算2.1 分子结构信息输入法及 D 矩阵与 A 矩阵的产生

分子结构信息输入法实际上是分子的编码过

程,是拓扑指数的基础。它是在用计算机计算国际通用分子命名法基础上形成的,即编号时先编分子的主链,再编支链。支链碳原子依次按照分支点远近编号;如果支链上还有支链,则再从支链上的分支点按照分支点远近编号,直到分子中的所有碳原子全部编完为止。例如下面的链烷烃分子:



按照国际命名法应称为:4,8-二甲基-6-异丁基十一烷;按照分子结构信息输入法命名则称为:4,8-二甲基-6-丙基-15-甲基十一烷。

由计算机生成的距离矩阵、邻接矩阵是拓扑指数计算的基础。距离矩阵:通常用 $D(i, j)$ 表示,对于分子的连通图,矩阵元为顶点(碳原子) i 和 j 之间的距离,即由顶点 i 到顶点 j 所经过的最短途径上的边(化学键)的个数;而邻接矩阵:通常用 $A(i, j)$ 表示,当顶点 i 与顶点 j 不相邻时矩阵元取 0,当顶点 i 与顶点 j 相邻时矩阵元取 1。

例如:正丁烷 $\overset{1}{C}-\overset{2}{C}-\overset{3}{C}-\overset{4}{C}$ (I)
其距离矩阵和邻接矩阵如下所示:

收稿日期:1996-07-22.

$j \backslash i$	1	2	3	4
1	0	1	2	3
2	1	0	1	2
3	2	1	0	1
4	3	2	1	0

距离矩阵

$j \backslash i$	1	2	3	4
1	0	1	0	0
2	1	0	1	0
3	0	1	0	1
4	0	0	1	0

邻接矩阵

2.2 B指数与J指数的定义和计算

本文涉及的 Balaban 中心指数 B 与 Balaban 指数 $J^{[4]}$ 是在距离矩阵和邻接矩阵基础上产生的。两种指数的定义和计算方法如下。

Balaban 中心指数 B 的定义式为:

$$B = \sum_{i=1}^r T_i^2 \quad (1)$$

T_i 为每次去掉的端甲基个数,一共是 r 次。

端甲基的化合价为 1(隐氢结构式),而化合价与拓扑指数法中的点价相同,原子的点价又等于邻接矩阵元的加和。例如,正丁烷分子,其邻接矩阵及分子中各碳原子的点价如矩阵(a)所示,点价为 1 者即为端甲基,在第一次去掉端甲基后,令所去掉的原子邻接矩阵元为 0,则原子 2 和 3 的点价由新的邻接矩阵[如矩阵(b)所示]重新计算可知,原子 2 和 3 在原子 1 和 4 去掉后成为端甲基,然后再被去掉,最后,把每次去掉的端甲基个数的平方加和。总原子个数与每次去掉原子个数之和不相等时,把上述平方和加 1。由此,算出正丁烷分子的 Balaban 中心指数 $B=2^2+2^2=8$ 。

Balaban 指数 J 的定义式为:

$$J = q(\mu + 1)^{-1} \cdot \sum_{i,j}^N (S_i \cdot S_j)^{-\frac{1}{2}} \quad (2)$$

q 为边数, μ 为环数, $S_i \cdot S_j$ 为相邻碳原子间的距离和的乘积,所谓距离和是在距离矩阵上产生的,如矩阵(c)所示。需要指出的是 S_i 与 S_j 的乘积是指相邻碳原子间的距离和的不重复乘积。因此,算出正丁烷分子的 Balaban 指数 $J=3 \times [0+1]^{-1} \times [(6 \times 4)^{-\frac{1}{2}} + (4 \times 4)^{-\frac{1}{2}} + (4 \times 6)^{-\frac{1}{2}}] = 1.9747$ 。

$j \backslash i$	1	2	3	4	点价
1	0	1	0	0	1
2	1	0	1	0	2
3	0	1	0	1	2
4	0	0	1	0	1

矩阵(a)

$j \backslash i$	1	2	3	4	点价
1	0	0	0	0	0
2	0	0	1	0	1
3	0	1	0	0	1
4	0	0	0	0	0

矩阵(b)

$j \backslash i$	1	2	3	4	S_i
1	0	1	2	3	6
2	1	0	1	2	4
3	2	1	0	1	4
4	3	2	1	0	6
S_j	6	4	4	6	

矩阵(c)

3 润滑油馏分 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃分子的 B 指数和 J 指数的计算结果及应用

3.1 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃分子的 B 指数和 J 指数的计算结果

根据 Ba-

laban 中心指数 B 的定义式(1)和 Balaban 指数 J 的定义式(2),借助于计算机程序很容易计算出各烃类分子的 B 指数和 J 指数。

表 1 列出了润滑油馏分 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃分子的碳原子数、 B 指数以及 J 指数的数据。

3.2 润滑油馏分正构烷烃熔点与拓扑指数的拟合(即应用)

在数据点的拟合中,常用的方法是:一元线性拟合、多元线性拟合、指数拟合、对数拟合、一元多项式拟合以及傅里叶拟合等。在多种拟合法的尝试中,我们发现:对于润滑油馏分 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃的熔点与 B 指数、 J 指数的关联采用多元线性拟合可得到很好的拟合方程,用所得到的拟合方程预测正构烷烃的熔点,结果令人满意。

采用 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃的拓扑指数(B 指数和 J 指数)与其熔点进行拟合,所得拟合方程为:

$$T = 0.1101B + 325.8708J - 636.5843 \quad (3)$$

表1 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃分子的
碳原子数、 B 指数和 J 指数

分 子	碳原子数	B 指数	J 指数
正二十烷	20	40	2.889 7
正二十一烷	21	41	2.901 4
正二十二烷	22	44	2.912 2
正二十三烷	23	45	2.922 0
正二十四烷	24	48	2.931 0
正二十五烷	25	49	2.939 3
正二十六烷	26	52	2.946 9
正二十七烷	27	53	2.954 0
正二十八烷	28	56	2.960 6
正二十九烷	29	57	2.966 8
正三十烷	30	60	2.972 5
正三十一烷	31	61	2.979 7
正三十二烷	32	64	2.983 0
正三十三烷	33	65	2.987 7
正三十四烷	34	68	2.992 2
正三十五烷	35	69	2.996 4
正三十六烷	36	72	3.000 4
正四十烷	40	80	3.014 4
正四十四烷	44	88	3.025 8

拟合方程的相关指数 $R=0.999\ 9$; 剩余标准差 $S=0.241\ 6K$ 。方程(3)中, T 为正构烷烃的预测熔点, K ; B 为 Balaban 中心指数; J 为 Balaban 指数。

表2中列出了 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃熔点的实验值、用方程(3)的预测值、绝对误差值及相对误差值。

表2 $C_{20} \sim C_{44}$ 正构烷烃熔点的实验值、
预测值、绝对误差和相对误差

项 目	实验值 /K	预测值 /K	绝对误差 /K	相对误差 /%
正二十烷	309.55	309.49	-0.06	-0.02
正二十一烷	313.35	313.41	0.06	0.02
正二十二烷	317.15	317.26	0.11	0.03
正二十三烷	320.65	320.57	-0.08	-0.02
正二十四烷	323.75	323.83	0.08	0.02
正二十五烷	326.65	326.64	-0.01	0.00
正二十六烷	329.45	329.45	0.00	0.00

(续表2)

项 目	实验值 /K	预测值 /K	绝对误差 /K	相对误差 /%
正二十七烷	332.05	331.87	-0.18	-0.05
正二十八烷	334.45	334.36	-0.09	-0.03
正二十九烷	336.55	336.49	-0.06	-0.02
正三十烷	339.15	338.67	-0.48	-0.14
正三十一烷	340.45	341.13	0.68	0.19
正三十二烷	342.35	342.54	0.19	0.06
正三十三烷	344.25	344.18	-0.07	-0.02
正三十四烷	345.85	345.97	0.12	0.03
正三十五烷	347.65	347.45	-0.20	-0.06
正三十六烷	349.05	349.09	0.04	0.01
正四十烷	354.55	354.53	-0.02	-0.01
正四十四烷	359.15	359.13	-0.02	-0.01

3.3 结果讨论与分析

从正构烷烃的熔点与碳原子数的关系来看,其规律是在碳原子数少于20个时,熔点随碳原子数的增加而呈现“锯齿形”增加;而碳原子数大于20个时,熔点随碳原子的增加而增加的过程中呈现“锯齿形”的现象减少。这可能与正构烷烃分子的化学结构性质有关。

从分子的化学结构性质来看,分子的大小及其对称性与其宏观性质有关。正构烷烃的熔点随着分子的增大(碳原子数增加)而增加是显然的。但呈“锯齿形”现象则与分子的对称性有关,对于正构烷烃分子随着碳原子数的增加,含奇数碳原子的分子必然是以某个碳原子为对称中心,而含偶数碳原子的分子总是以某个碳碳键(C—C键)为对称中心,因而在“锯齿形”现象中含偶数碳原子烃的熔点都比含奇数碳原子烃类的熔点高。选用 Balaban 中心指数 B 进行拟合恰好可以反映正构烷烃分子含奇偶碳原子的对称性规律;而兼选 Balaban 指数 J 参与拟合是因为 J 指数可以很好地反映分子的大小问题,以达到与 B 指数的互补性(即分子大小与分子对称性对熔点贡献的互补性)。

从以上讨论中可知:应用反映分子结构信息的拓扑指数对分子物性贡献的互补性,可以令人满意地得到合理的拟合方程,运用所得到的拟合方程预测物性其结果也能够令人满意(见表2所列数据),

这无疑给研究有机化合物物性与分子结构的关系提供了一种好方法。

4 结论

利用反映分子对称性和分子大小的拓扑指数对正构烷烃熔点贡献的互补性,得到合理的拟合方程,可用于预测润滑油馏分中正构烷烃的熔点。

参考文献

- 1 Wiener H. Jour Amer Chem Soc, 1947, 69(1), 17~21
- 2 Edward W Pitzer, Tribology Transactions, 1993, 36(3), 417~420
- 3 Mihalic Z. J Chem Educ, 1992, 69(9), 701~702
- 4 Balaban A T. Theor Chem Acta, 1979, 54(4), 355~375

COMPUTATION OF THE MELTING POINTS OF LUBE FRACTION N-ALKANES WITH TOPOLOGICAL INDEXES

Zhang Zailong Wang Hezhen Lao Yongxin Bi Zhongming
(University of Petroleum, Dongying 257062)

Abstract The topological indexes of lube fraction n-alkanes based on distance matrix and adjacency matrix in molecular digrams were computed. The example cited was the calculation of Balaban Centric Index. The B index and J index of n-alkane within 20~44 carbon were obtained. An example of the multivariate linear equation for melting points of n-alkanes within 20~44 carbon correlated with the corresponding topological indexes was given.

Key Words: topological index, straight chain, alkane, melting point, computation method

●国外动态●

节减焚烧烟气净化费用的 简易洗涤工艺

由瑞典 Götaverken Miljö 公司和德国 Uhde 公司开发的用一个单独的洗涤器从烟气中脱除酸性气体、SO₂ 和汞的工艺过程现已工业化应用,该工艺过程称之为 Mercox,它是淤渣焚烧炉烟气处理方法的一种廉价替代方案。

首先,将 35% 的过氧化氢水溶液喷入烟气中。H₂O₂ 将金属汞氧化成 Hg²⁺ 离子,使其保留在溶液中、在平行反应中,水的喷雾使 SO₂ 转化成硫酸。这样,使所有污染物都存

在于溶液之中,溶解的汞通过离子交换除去,酸则被中和成盐和石膏沉淀物。

最近的一些中试处理了淤渣焚烧炉 500 m³/h 烟气流,使其含汞浓度由几百个“μg/m³”单位降低到 20 μg/m³,大大低于德国 50 μg/m³ 限值。18 000 m³/h 装置的投资费用仅约为常规系统的 25%,而操作费用又低 20%~25%。该工艺过程由 Uhde Götaverken 公司与德国化学技术学院共同开发。

[金戈摘自 Chem. Eng, 1996, 103(6), 19]



论文写作，论文降重，
论文格式排版，论文发表，
专业硕博团队，十年论文服务经验



SCI期刊发表，论文润色，
英文翻译，提供全流程发表支持
全程美籍资深编辑顾问贴心服务

免费论文查重：<http://free.paperyy.com>

3亿免费文献下载：<http://www.ixueshu.com>

超值论文自动降重：http://www.paperyy.com/reduce_repetition

PPT免费模版下载：<http://ppt.ixueshu.com>

阅读此文的还阅读了：

- [1. 拓扑指数mM及其应用](#)
- [2. 润滑油糠醛精制过程中助剂的应用](#)
- [3. Successful Application of PetroChina's Catalyst LY-C2-02 for Post-hydrogenation of C2 Fraction](#)
- [4. 后过渡金属催化剂催化乙烯制备超支化聚乙烯新进展](#)
- [5. 润滑油监测化验在公路养护行业的应用](#)
- [6. 脱氮基础油的特点及应用](#)
- [7. 岩浆岩综合碱度指数（CAI）的计算方法和意义](#)
- [8. T803B的降凝效果考察及应用](#)
- [9. 市政工程过程能力指数之计算系数研究](#)
- [10. 高熔点费托蜡的发展现状及应用前景](#)
- [11. 不同温度下润滑油粘度换算的应用研究](#)
- [12. 拓扑指数在醚中的应用](#)
- [13. 润滑油加氢脱蜡技术进展](#)
- [14. 不动点定理及其应用](#)
- [15. 在病因研究中社会经济状况指数的计算及其疾病的相关分析](#)
- [16. 指数递减法在凝析油气藏中的应用](#)

17. R.Kooistra不等式的新推广
18. 基于SCADA／EMS的系统拓扑“五防”技术应用
19. 柴油十六烷指数的计算与应用
20. 润滑油残炭测定方法
21. 不同温度下润滑油粘度的算的应用研究
22. 以Y公司为例，谈人力资源指数（HRI）的应用
23. 应用拓扑指数计算润滑油馏分正构烷烃熔点
24. HFC—134用冷冻机油的开发状况
25. 我厂增产航煤探索
26. 不动点定理及其应用
27. 加有表面活性剂的润滑油馏分选择性酚精制
28. SF/CD 15W/40地面车辆多用途润滑油应用研究
29. 压力差示扫描量热法在润滑油热氧化研究中的应用
30. 一种准谐振零电流开关DC／DC变换器—拓扑,原理与计算
31. 在GF(2^m)上计算指数和逆
32. 利用水驱特征曲线确定活塞式驱程度指数的方法
33. 一个不等式的指数推广及应用
34. 红外光谱技术在润滑油分析中的应用
35. 胜利油区五种原油450℃以前馏分中正烷烃分布的研究
36. 沃尔自动调合器的调试及初步应用
37. N—甲基吡咯烷酮与糠醛抽提精制润滑油馏分的比较
38. 衡器的测量能力指数如何计算
39. 拓扑和变分方法及其在非线性边值问题的应用
40. 平均值不等式的推广及应用
41. 润滑油的热性质及其计算
42. 注水井效益动态评价图
43. 六通换向阀的设计与计算
44. 南海西江原油工业化生产润滑油
45. 例谈建构思维与拓扑思维在数学教学中的应用
46. 发动机润滑油的合理选用
47. L-CKM220开式齿轮油的研制
48. 润滑油降凝剂T818C的合成及其降凝作用
49. 带电基团诱导电负性指数的简易计算
50. 异构脱蜡基础油在润滑油生产中的应用及开发