

Н. И. Егорова (к.ф.-м.н., доц.)¹, И. О. Конюшенко (к.ф.-м.н., вед. инж.)²,
В. М. Немец (д.т.н., проф.)³, С. А. Пеганов (инж.)⁴

ОСОБЕННОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ЭКСПРЕСС-ОКТАНОМЕТРОВ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНОВ-КОМПАУНДОВ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

¹ Санкт-Петербургский университет государственной противопожарной службы МЧС России,
кафедра физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности
196105, Санкт-Петербург, Московский пр. 149; e-mail: enat99@yandex.ru

² АО «НПК-Пеленгатор»

198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 31; e-mail: igorek1980@mail.ru

³ Санкт-Петербургский государственный университет, кафедра оптики
198504, Санкт-Петербург, Петродворцовый район, ул. Ульяновская, 1;
тел. (812) 4284453, e-mail: nemec_vm@mail.ru

⁴ ЗАО «НИИ проблем автоматизации «СеверЭВМкомплекс»
191119, Санкт-Петербург, ул. Днепропетровская, д. 9В; e-mail: peganov.sa@yandex.ru

N. I. Egorova¹, I. O. Konyushenko², V. M. Nemets³, S. A. Peganov⁴

FEATURES OF APPLICATION OF SPECTROMETRIC EXPRESS OCTANOMETERS FOR MONITORING OF OCTANE NUMBER OF PETROL COMPOUND DURING THEIR PRODUCTION

¹ Saint-Petersburg University of State Fire Service of EMERCOM of Russia
149, Moskovskiy prospect Str., 196105, Saint-Petersburg, Russia; e-mail: enat99@yandex.ru

² АО «NPK Pelengator»

13, Ivana Chernykh Str., 198095, Saint-Petersburg, Russia; e-mail: igorek1980@mail.ru

³ Saint-Petersburg State University

3, Ulyanovskaya Str., 198504, St. Petersburg, Russia; ph. (812) 428445, e-mail: nemec_vm@mail.ru

⁴ «SeverEVMcomplex» Research Institute for Automation Problems

9, Dnepropetrovskaya Str., 191119, Saint-Petersburg, Russia; e-mail: peganov.sa@yandex.ru

Рассмотрены причины неадекватности градуировочной характеристики экспресс-октанометров, используемых для контроля октанового числа бензинов-компаундов в процессе их производства. Показано, что причиной неадекватности является различие условий построения градуировочной характеристики и ее использования при измерении октанового числа компаунда. Предложен и апробирован в лабораторных условиях алгоритм построения адекватной градуировочной характеристики, исключающей появление значимой систематической погрешности в измерении октанового числа бензина-компаунда на технологической линии его производства.

The reasons for the inadequacy of the calibration characteristics of express octanometers used to control the octane number of gasoline compounds in the process of their production are considered. It is shown that the difference in conditions for constructing of calibration characteristic and its use in measuring the octane number of the compound is the reason of inadequacy. An algorithm for constructing an adequate calibration characteristic, which excludes the appearance of a significant systematic error in the measurement of the octane number of gasoline compound on the technological line of its production, has been proposed and tested in the laboratory.

Ключевые слова: абсорбция; адекватность градуировочной характеристики; алгоритм построения адекватной градуировочной характеристики; бензин-компаунд; контроль октанового числа; молекулярные спектры; многомерная градуировочная характеристика; моторный метод; товарный бензин.

В настоящее время возможны различные варианты условий, в которых требуется измерять октановое число (ОЧ) бензинов, начиная от самого общего случая, когда известно только то, что объект, с которым имеем дело, бензин, а не что-либо другое. Другой крайний случай реализуется в условиях, когда мы имеем дело с образцом бензина, произведенного на определенном нефтеперерабатывающем заводе (НПЗ), заданной расчетом марки (ОЧ), по определенной технологии, и требуется провести контрольные экспресс-измерения с целью подтверждения расчета. Последняя ситуация реализуется, например, при промежуточном контроле октанового числа бензина-компаунда в процессе его производства.

В любом варианте условий задача надежно решается с помощью моторного метода^{1,2}. Однако возможности применения этого метода сегодня ограничиваются такими его характеристиками, как длительность измерений, их трудоемкость, дорогостоящее оборудование, высокое рассеяние результатов измерений (от 0.5 до 1.5 ед. октанового числа), а также необходимость использования расходуемых материалов. Поэтому моторный метод используется, как правило, при решении задач аттестации и тестирования. Так, например, для экспресс-контроля технологического процесса производства бензинов-компаундов реально измерения на моторной установке применяться не могут. Они в данном случае используются только в целях конечной аттестации бензина-компаунда в качестве товарного бензина (ТБ) определенной марки. Поэтому в связи с развитием новых технологий производства бензинов потребовались новые методы и приборы, основные требования к которым включают хорошее, недорогое приборное оформление, быстрое действие и относительно невысокое рассеяние результатов измерений. Кроме того, немаловажным явилось и требование того, чтобы используемая аппаратура без особых проблем адаптировалась непосредственно в рабочей зоне.

В связи с этим к настоящему времени для контроля октанового числа разработаны и широко используются различные типы экспресс-октанометров, действие которых основано на

Key words: absorption; adequacy of the calibration characteristic; algorithm for constructing an adequate calibration characteristic; commercial gasoline; gasoline compound; molecular spectra; motor method; multidimensional calibration characteristic; octane number control.

различных физических и физико-химических явлениях^{1,2}. Все они характеризуются хорошим и достаточно миниатюрным приборным оформлением (очень недорогим, как правило), быстрым действием и относительно невысоким рассеянием результатов измерений (по сравнению с моторным методом). Кроме того, используемая аппаратура довольно легко может быть использована непосредственно в рабочей зоне. Поэтому в текущих, предварительных измерениях в настоящее время используют экспресс-октанометры.

Общей проблемой их применения является довольно часто наблюдаемое значимое различие результатов экспресс-измерений значений ОЧ и его значений, измеренных моторным методом³⁻⁹.

Наиболее вероятным фактором, обуславливающим появление таких расхождений, является возможная неадекватность градуировочных характеристик экспресс-анализаторов. В связи с этим целью предлагаемой работы является рассмотрение конкретной роли этого фактора в формировании их неадекватности и разработка на этой основе алгоритма формирования адекватной градуировочной характеристики оптических спектральных экспресс-октанометров с измерениями в ИК-области спектра.

1. Теория.

1.1. Краткая схема процесса компаундирования и контроля октанового числа. Проблема.

Процесс получения компаунд-бензинов состоит из нескольких основных этапов:

- 1) первичная переработка (прямая перегонка с разделением на фракции);
- 2) вторичная переработка – изменение химического состава и структуры углеводородов;
- 3) смешение определенных прямогонных фракций с компонентами вторичных процессов высокооктановыми добавками или присадками.

Таким образом, в ходе основных технологических процессов производства топлива вырабатываются только его компоненты с различными значениями ОЧ в пределах от 60

(бензин коксовый) до 100 (риформинг). Потoki всех фракций и компонентов направляются в узел смешения, где тщательно перемешиваются. Объемные скорости всех потоков измеряются расходомерами.

Объемные скорости потоков подбирают таким образом, чтобы получившийся компаунд по расчету обладал бы требуемым значением ОЧ. Расчет основывается на известных значениях ОЧ компонентов и измеряемых значениях их объемных скоростей. При производстве высокооктановых бензинов полученный компаунд условно можно представить в виде двух основных составляющих: низкооктановой (несколько компонент) и высокооктановой (как правило, один компонент).

Здесь следует заметить, что ОЧ фракций и компонентов, используемых для приготовления тех или иных марок ТБ, существенно различаются и зависят от технологических возможностей НПЗ. Товарные бензины одной и той же марки, но выработанные на разных НПЗ, отличаются как по компонентному, так и по фракционному составу, что связано с различиями в условиях технологических процессов и видах перерабатываемого сырья на каждом конкретном НПЗ. Даже бензины одной марки, выработанные на конкретном НПЗ в разное время, могут отличаться по компонентному составу в связи с изменением состава сырья, различиями проведения необходимых регламентных работ, вариациями условий технологического процесса на разных этапах и др. С более или менее установленными и стабильными характеристиками можно считать потоки с высокооктановыми компонентами (например, метил-*трет*-бутиловый эфир – МТБЭ) или присадками.

Предварительный контроль ОЧ компаунда инфракрасным экспресс-октанометром осуществляют в зоне получения компаунда. И если результат измерения совпадает (в пределах статистической погрешности) с расчетом, то далее компаунд аттестуется исследовательским методом на качество ТБ данной марки (заданного ОЧ). Если результат не совпадает, то проводят корректировку ОЧ компаунда до расчетного значения и затем аттестуют.

Проблема состоит в том, что довольно часто результат аттестации значимо расходится с расчетным, т.е. получают ТБ с ОЧ, заметно отличающимся от заданного. Как уже отмечалось, наиболее вероятной причиной этого факта является неадекватность градуировочной характеристики экспресс-октанометра (иссле-

довательский метод в данном случае вне подозрения).

Для установления причины формирования неадекватности градуировочной характеристики рассмотрим используемую схему ее построения (неважно для экспресс-октанометра какого типа). При ее реализации аттестуют исследовательским методом необходимое число независимо отобранных образцов ТБ, полученных компаундированием, и формируют градуировочную характеристику в координатах «ОЧ – интенсивность характеристического сигнала, измеренного экспресс-октанометром». Следовательно, при предварительных измерениях используется градуировочная характеристика, построенная по аттестованным образцам ТБ, которые в процессе его получения могли быть подвергнуты той или иной процедуре корректировки ОЧ из-за различия в результатах измерения и расчета. Но, как отмечалось выше, все серьезные нестабильности формируются в потоках базовых, фактически низкооктановых фракций и компонент. И это фиксируется в процессе предварительного измерения, но не отслеживается градуировочной характеристикой, поскольку она построена уже по образцам ТБ, удовлетворительные значения ОЧ которых обеспечены корректировкой. Такая ситуация естественно может привести к значительному отклонению измеренного ОЧ от реального.

Из изложенного выше следует, что для решения обозначенной проблемы необходимо создать алгоритм, в соответствии с которым как при формировании градуировочной характеристики, так и при выполнении контрольных измерений использовался бы характеристический сигнал низкооктановой составляющей, как наиболее отягощенной неконтролируемыми вариациями условий технологического процесса.

Ниже приводится предлагаемый алгоритм построения адекватной градуировочной характеристики для контрольных измерений ОЧ низкооктановой составляющей компаунда с применением ИК-спектроскопии.

1.2. Алгоритм и условия построения адекватной градуировочной характеристики ¹⁰.

В целях обеспечения максимальной ясности изложения этот вопрос рассматривается в предположении, что используется одна высокооктановая корректирующая добавка к базовым фракциям (в данном случае МТБЭ).

1. Формируют набор M (не менее 30) независимо полученных образцов (бензиновых компаундов) TB_m , где $m = 1, 2, 3, \dots, M$, в заданном диапазоне октановых чисел. При этом известны их октановые числа $N_{m(tot)}$ по результатам аттестации исследовательским методом, объемные доли в них высокооктановой составляющей (ВОС) и ее октановое число.

2. Измеряют:

а) в отобранных образцах TB_m многомерный спектр $S_{m[tot(k_i)]}$ оптической плотности в диапазоне $400-1600 \text{ см}^{-1}$ (k_i – волновые числа; $i = 1, 2, \dots, p$, где p – число волновых чисел, для которых измерена оптическая плотность);

б) в высокооктановой добавке в этом же диапазоне спектр оптической плотности $S_{[HON(k_i)]}$.

3. Путем вычитания из спектра $S_{m[tot(k_i)]}$ спектра оптической плотности высокооктановой добавки $S_{[HON(k_i)]}$ получают спектр оптической плотности $S_{[LON(k_i)]}$ составляющей бензинов TB_m без высокооктановой добавки (т.е. спектра смеси низкооктановых компонентов):

$$S_{m[LON(k_i)]} = \frac{S_{m[tot(k_i)]} - S_{[HON(k_i)]}}{1 - K_m(HON)} \quad (1)$$

4. Вычисляют октановые числа $N_{m(LON)}$ составляющих отобранных TB_m без высокооктановых добавок по формуле:

$$N_{m(LON)} = \frac{N_{m(tot)} \cdot \rho_{m(tot)} - N_{(HON)} \cdot \rho_{(HON)} \cdot K_{(HON)}}{\rho_{m(tot)} - \rho_{(HON)} \cdot K_{(HON)}} \quad (2)$$

Здесь $\rho_{m(tot)}$ и $\rho_{(HON)}$ – плотности TB_m и высокооктановой добавки соответственно.

5. После выполнения пунктов 1–4 проводят многомерную калибровку октанового числа по оптическим плотностям спектров методом регрессии на латентные структуры (PLS), в результате которой получают значения коэффициентов регрессии β , где $r = 0, 1, 2, \dots, p$ ($p = 900$).

1.3. Алгоритм контрольных измерений октанового числа компаундов.

1. Измеряют спектр оптической плотности тестируемого бензина в области $400-2200 \text{ см}^{-1}$.

2. Измеряют спектр оптической плотности в области $400-2200 \text{ см}^{-1}$ высокооктанового компонента, введенного в тестируемый бензин.

3. Из спектра тестируемого бензина удаляют спектр высокооктановой добавки по формуле (1).

4. Оценивают октановое число составляющих тестируемого бензина без высокооктанового

компонента с помощью регрессионных коэффициентов, полученных при калибровке:

$$\tilde{N}_{LON} = \beta_0 + \sum_{i=1}^p \beta_i S_{LON}(k_i) \quad (3)$$

5. Вычисляют оценку октанового числа тестируемого бензина по формуле:

$$\tilde{N}_{tot} = \frac{\tilde{N}_{LON}(\rho_{tot} - \rho_{HON} \cdot K_{HON}) + N_{HON} \cdot \rho_{HON} \cdot K_{HON}}{\rho_{tot}} \quad (4)$$

Как следует из вышеизложенного, при реализации предлагаемого алгоритма необходимо заложить в электронную память аналитической системы значение ОЧ высокооктановой добавки и спектр высокооктановой добавки.

Непосредственно измерительный процесс состоит только в измерении спектра тестируемого бензина.

Остановимся подробнее на обосновании необходимости расчетного устранения спектра МТБЭ из спектра смеси:

Первое. Вариация октанового числа смеси сложного состава (продукты риформинга и изомеризации) компенсируются изменением объемной доли МТБЭ в товарном бензине. Следовательно, между концентрацией МТБЭ и вкладом в ОЧ смеси других компонентов имеется сильная корреляция.

Второе. Если для построения многомерной градуировочной характеристики используются образцы товарного бензина, то алгоритмы градуировки будут учитывать эту взаимосвязь при подборе коэффициентов вкладов образцов различных компонентов.

Третье. При использовании полученной таким способом градуировки на узле смешивания в измерениях используются образцы, для которых коррекция ОЧ подбором расхода МТБЭ не проводилась, и, следовательно, корреляция между концентрацией МТБЭ и ОЧ смеси других компонентов слабее, чем в наборе градуировочных образцов. Иными словами, образцы ТБ имеют более узкую область вариации параметров, чем произвольные компаунды после узла смешения. Следовательно, попытка использования такой градуировки имеет характер экстраполяции, а не интерполяции.

Четвертое. Для устранения подобной нежелательной ситуации нужно выровнять силу корреляции МТБЭ и ОЧ смеси других компонентов для произвольного компаунда и ТБ. Это можно осуществить, сделав ее, например, нулевой путем устранения из спектра влияние МТБЭ и перехода к измерению некоторого показателя смеси, который не зависит от кон-

центрации МТБЭ (к ОЧ «низкооктановой» составляющей).

Пятое. Для строгой реализации следовало бы измерять спектр смеси из тех же компонентов и в том же соотношении их концентраций, что и в бензине-компаунде, но без МТБЭ. Но у нас такой возможности не было, поэтому мы получили эти спектры и ОЧ расчетным образом, используя отсутствие дрейфа параметров и спектра МТБЭ.

Эксперимент. Обсуждение результатов.

Для проверки предлагаемого способа использовали $n_{tot} = 120$ независимо отобранных образцов бензинов с октановыми числами от 92 до 95 и образец высокооктановой добавки метил-*трет*-бутилового эфира (МТБЭ), которые использовали при приготовлении отобранных образцов бензинов. Часть образцов бензинов $n_{learn} = 96$ было случайным образом отобрано для построения многомерной модели, а остальные $n_{test} = 24$ – для ее проверки.

У отобранных образцов сняли спектры пропускания в среднем ИК диапазоне на Фурье-спектрометре Nicolet 6700, производства Thermo Scientific с разрешением 2 см^{-1} . Чтобы минимизировать влияние спектров атмосферного воздуха, прибор продували осушенным воздухом. Спектры формировали при $p = 900$ значений волновых чисел. Оптическую плотность образца рассчитывали по формуле $S(k_i) = \log[I_0(k_i)/I(k_i)]$, $i = 1, \dots, p$, где $I_0(k_i)$ и $I(k_i)$ – спектры пропускания без кюветы и с кюветой, соответственно. Для образцов градуировочного набора образцов бензинов и добавок рассчитали спектры оптической плотности (1) и октановое число (2) бензина без добавки МТБЭ. Вычислили коэффициенты регрессии (3) методом проекции на латентные структуры (PLS) стандартным математическим методом. Измерили спектры образцов тестируемого бензина и его высокооктановой добавки. Используя выражения (3) и (4) вычислили значение октанового числа тестируемого бензина.

В результате измерений и перекрестной проверки достигнуты средние квадратичное значение остатков калибровки (RMSEC) равными 0.2 пункта октанового числа и 0.3 пункта октанового числа для среднего квадратичного остатков проверки (RMSEP), что соответствует точности опорного метода – исследовательского метода определения октанового числа.

Что касается систематических погрешностей, то они при реализации предлагаемого подхода (использование адекватной калибровки), не превышают указанных выше случайных погрешностей.

Таким образом, рассматриваемый способ определения октанового числа топлива промышленно осуществим и полезен, поскольку, во-первых, случайная погрешность результатов измерений при его использовании не превышает погрешность исследовательского метода, а во-вторых, он в принципе свободен от ошибочных результатов вследствие использования адекватной калибровочной характеристики (адекватность обеспечивается построением калибровочной характеристики и измерениями при тестировании по низкооктановой составляющей бензинов). Кроме того, он не требует расхода чистых веществ, имеет более высокое быстродействие, используемые приборы имеют более длительный срок службы и приспособлен для создания на его основе системы автоматического регулирования процесса компаундирования бензинов.

Способ может быть использован для измерения октанового числа топлива с целью текущего контроля качества продукции или автоматического поддержания заданного значения октанового числа смеси. Аналогично рассмотренному выше обеспечивается корректная калибровка для бензинов, при приготовлении которых используются другие добавки, корректирующие октановое число, например, этанол, изопропанол, изобутанол, третбутанол,

Сокращения и аббревиатура:

tot – total – суммарный, итоговый;

LON – Low Octane Number – составляющая компаунда с низким октановым числом;

HON – High Octane Number – составляющая смеси с высоким октановым числом;

learn – обучающая выборка (набор данных, по которым вычисляются коэффициенты регрессии);

RMSEC – RMS error of calibration – среднеквадратичная ошибка калибровки или адекватность калибровки интерполяции;

RMSEP – RMS error of prediction – средняя ошибка «предсказания» – ошибка вычисленная на тестовом (независимом от обучающего) наборе данных.

Литература

1. Патент №2196321 РФ. Способ определения октанового числа автомобильных бензинов / Пашченко В.М., Ванцов В.И., Чулков В.С., Синицын Д.В. // Б. И.— 2003.
2. Мачулин Л.В. Бинарные методы экспресс-определения октанового числа. (Обобщающая статья) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.— 2013.— №4.— С.72-77.
3. Куляс М.О. Оптоэлектронные спектрометрические устройства измерения октанового числа бензинов. Дисс. ... канд. техн. наук.— Самара: СамГТУ, 2000.— 167 с.
4. Мачулин Л.В. Опыт разработки и практического применения альтернативных методик оценки качества бензина в условиях заводской лаборатории // Газовая промышленность.— 2013.— №7 (693)— С.63-67.
5. Мачулин Л.В. Проблема экспресс-определения октанового числа и пути ее решения // Нефтепереработка и нефтехимия.— 2013.— №9.— С.13-18.
6. Мачулин Л.В. Метрологические аспекты разработки и применения косвенных методов определения октанового числа // Экспозиция. Нефть. Газ.— 2014.— №3.— С.24-29.
7. Мачулин Л.В. Сравнительная характеристика прямых и косвенных методов определения октанового числа // Газовая промышленность.— 2014.— №9.— С.— 105-110.
8. Гуреев А.А., Серегин Е.П., Азев В.С. Квалификационные методы испытания нефтяных топлив.— М.: Химия, 1984.— 197 с.
9. Покровский Г.П. Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости.— М.: Машиностроение, 1985.— 200 с.
10. Патент № 2678989 РФ. Способ текущего контроля октанового числа товарных бензинов в процессе их производства / Немец В.М., Конюшенко И.О., Пеганов С.А., Бочаров В.Н. // Б.И.— 2019.— №4.

References

1. Pashchenko V.M., Vantsov V.I., Chuklov V.S., Sinitsyn D.V. *Sposob opredeleniya oktanovogo chisla avtomobil'nykh benzinov* [The method for determining the octane number of gasoline]. Patent RF, no.2196321, 2003.
2. Machulin L.V. Binarnyye metody ekspress-opredeleniya oktanovogo chisla. (Obobshchayushchaya stat'ya) [Binary methods for express determination of octane. (General article)]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Factory laboratory. Diagnostics of materials], 2013, no.4, pp.72-77.
3. Kulyas M.O. *Optoelektronnyye spektrometricheskiye ustroystva izmereniya oktanovogo chisla benzinov* [Optoelectronic spectrometric devices for measuring the octane number of gasolines]. PhD diss. techn. sci. Samara, SamGTU Publ., 2000, 167 p.
4. Machulin L.V. *Opyt razrabotki i prakticheskogo primeneniya al'ternativnykh metodik otsenki kachestva benzina v usloviyakh zavodskoy laboratorii* [Experience in the development and practical application of alternative methods for assessing the quality of gasoline in a factory laboratory] *Gazovaya promyshlennost'* [Gas industry], 2013, no.7(693), pp.63-67.
5. Machulin L.V. *Problema ekspress-opredeleniya oktanovogo chisla i puti yeye resheniya* [The problem of express determination of octane number and ways to solve it]. *Neftepererabotka i neftekhimiya* [Oil refining and petrochemicals], 2013, no.9, pp.13-18.
6. Machulin L.V. *Metrologicheskiye aspekty razrabotki i primeneniya kosvennykh metodov opredeleniya oktanovogo chisla* [Metrological aspects of the development and application of indirect methods for determining the octane number]. *Ekspozitsiya. Neft'. Gaz* [Exposition. Oil. Gas], 2014, no.3, pp.24-29.
7. Machulin L.V. *Sravnitel'naya kharakteristika pryamykh i kosvennykh metodov opredeleniya oktanovogo chisla* [Comparative characteristics of direct and indirect methods for determining the octane number]. *Gazovaya promyshlennost'* [Gas industry], 2014, no.9, pp.105-110.
8. Gureyev A.A., Seregin Ye.P., Azev V.S. *Kvalifikatsionnyye metody ispytaniya neftyanykh topliv* [Qualification test methods for petroleum fuels]. Moscow, Khimiya Publ., 1984, 197 p.
9. Pokrovskiy G.P. *Toplivo, smazochnyye materialy i okhlazhdayushchiye zhidkosti* [Qualification test methods for petroleum fuels]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 1985, 200 p.
10. Nemets V.M., Konyushenko I.O., Peganov S.A., Bocharov V.N. *Sposob tekushchego kontrolya oktanovogo chisla tovarnykh benzinov v protsesse ikh proizvodstva* [The method of monitoring the octane number of marketable gasolines in the process of their production]. Patent RF, no.2678989, 2019.