

К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКТАНОВЫХ И ЦЕТАНОВЫХ ЧИСЕЛ РАСЧЕТНЫМ МЕТОДОМ

Г. Г. БЛАГОПОЛУЧНАЯ, А. Ф. ФЕДОРОВ, А. К. МАКСИМОВ

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр
химико-технологического факультета)

Ранее предложенные эмпирические уравнения [1, 2, 3] для расчета октановых и цетановых чисел не получили широкого применения. Более надежными и распространенными остаются моторный и исследовательский методы определения октановых чисел и метод совпадения вспышек — цетановых. Для этих анализов требуются специальные, причем дорогостоящие установки, специальное помещение и квалифицированное обслуживание, что создает определенные трудности для многих научно-исследовательских организаций.

В настоящее время накопилось большое количество материала по исследованию показателей качества топлив, определенных по одинаковым унифицированным методикам [4, 5, 6, 7, 8], что создает необходимые предпосылки для их статистической обработки с целью количественного выражения закономерностей свойств нефтепродуктов.

В последние годы широкое распространение для исследования взаимосвязей свойств объекта получили корреляционные и регрессионные методы, которые в области нефтехимии и нефтепереработки применяются пока весьма ограниченно.

Нами была поставлена задача изучения связи октанового числа (о.ч.) с относительной плотностью (ρ_4^{20}) и групповым углеводородным составом бензинов (фракция 28—200°C); цетанового числа (ц. ч.) с относительной плотностью (ρ_4^{20}), вязкостью (ν_{20}), температурами застывания ($T_{заст}$) и вспышки ($T_{всп}$), а также содержанием серы (s) в различных фракциях дизельных топлив. Поставленная задача решалась методом линейной множественной регрессии с использованием ЭЦВМ «МИР» [9] и методом главных компонент на ЭВМ «БЭСМ-4» [10].

Теснота и направление связи устанавливались по величине и знаку коэффициентов парной корреляции (r), представленных в табл. 1, 2, 3, 4.

Достоверность полученных коэффициентов устанавливалась по критерию Стьюдента путем сравнения их с критическими коэффициентами при данном объеме выборки и доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ [11].

При анализе матриц коэффициентов корреляции (табл. 1) установлено, что наиболее тесная связь существует между октановым числом и содержанием нафтеновых и парафиновых (П) углеводородов; менее тесная связь — с относительной плотностью бензина (28—200°C).

Таблица 1

**Матрица коэффициентов парной корреляции показателей качества бензинов
(фракция 28—200° С)**

	о.ч.	А	Н	П	ρ_4^{20}	ρ_4^{20} (нефти)
о ч	1	0,36	0,63	-0,77	0,61	0,68
А	0,22	1	-0,13	-0,52	0,68	—
Н	0,22	0,22	1	-0,78	0,38	—
П	0,22	0,22	0,22	1	-0,76	—
ρ_4^{20}	0,22	0,22	0,22	0,22	1	—
ρ_4^{20} (нефти)	0,22	0,22	0,22	0,22	0,22	1

Примечание: в левой части матрицы расположены критические значения коэффициентов корреляции.

Таблица 2

**Матрица коэффициентов парной корреляции показателей качества дизельного топлива
фракции 150—350° С**

	ц.ч.	ρ_4^{20}	γ_{20}	$T_{заст}$	$T_{всп}$	s	ρ_4^{20} нефти
ц.ч.	1	-0,73	-0,44	-0,56	0,13	0,05	-0,04
ρ_4^{20}	0,20	1	0,58	-0,45	0,14	0,28	0,5
γ_{20}	0,20	0,20	1	-0,20	0,24	0,08	—
$T_{заст}$	0,20	0,20	0,20	1	0,05	-0,01	—
$T_{всп}$	0,20	0,20	0,20	0,20	1	0,12	—
s	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	1	—

Примечание: достоверны все коэффициенты корреляции больше 0,20.

Таблица 3

**Матрицы коэффициентов парной корреляции показателей качества
дизельного топлива фракции 200—350° С**

	ц.ч.	ρ_4^{20}	γ_{20}	$T_{заст}$	$T_{всп}$	s	ρ_4^{20} (нефти)
ц.ч.	1	-0,78	-0,48	-0,61	0,08	-0,05	-0,07
ρ_4^{20}	0,21	1	0,56	-0,48	-0,001	0,27	0,7
γ_{20}	0,21	0,21	1	-0,33	0,10	0,15	—
$T_{заст}$	0,21	0,21	0,21	1	0,05	0,14	—
$T_{всп}$	0,21	0,21	0,21	0,21	1	0,13	—
s	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	1	—

Примечание: достоверны все коэффициенты парной корреляции больше 0,21

Матрица коэффициентов парной корреляции показателей качества дизельного топлива фракции 240—350° С

	ц.ч.	γ_{20}	$T_{заст}$	$T_{всп}$	s	ρ_4^{20}	ρ_4^{20} (нефти)
ц.ч.	1	-0,53	-0,73	0,24	0,16	-0,82	-0,08
γ_{20}	0,30	1	-0,63	-0,2	0,08	0,66	—
$T_{заст}$	0,30	0,30	1	-0,16	0,22	-0,71	—
$T_{всп}$	0,30	0,30	0,30	1	0,22	0,26	—
s	0,30	0,30	0,30	0,30	1	0,07	—
ρ_4^{20}	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	1	0,78

Примечание. Достоверны коэффициенты корреляции больше 0,30.

Однако плотность является косвенным показателем химического состава, ее определение проще, точнее, не требует много времени и средств, следовательно, этот показатель целесообразно выбрать в качестве аргумента уравнения регрессии для расчета октанового числа. Кроме того, о нецелесообразности использования химического углеводородного состава в качестве аргументов уравнения говорит высокая коррелированность содержания ароматических, нафтеновых и парафиновых углеводородов между собой, что совершенно недопустимо с точки зрения математической статистики, так как это приводит к большим ошибкам уравнений множественной регрессии [12]. Аналогично анализируя матрицы коэффициентов корреляции показателей качества дизельных топлив (табл. 2, 3, 4), аргументом уравнений регрессии для определения цетановых чисел выбрана относительная плотность соответствующих фракций.

Уравнения линейной регрессии для расчета октановых и цетановых чисел по относительной плотности представлены в табл. 5.

Так как плотность обладает свойством аддитивности, нами дополнительно исследованы зависимости между показателями детонационной стойкости, воспламеняемости и относительной плотности нефти. Между ними не было обнаружено линейной зависимости (табл. 1, 2, 3, 4.), но между плотностями топлив и нефти существует тесная линейная связь ($r_{28-200^\circ\text{C}} = 0,48$; $r_{150-350^\circ\text{C}} = 0,5$; $r_{200-350^\circ\text{C}} = 0,7$; $r_{240-350^\circ\text{C}} = 0,78$), поэтому можно предполагать наличие нелинейной зависимости октановых и цетановых чисел от плотности нефти. Для указанных зависимостей построены нелинейные модели в форме полинома второй степени, представленные в табл. 6.

Качество аппроксимации полученных уравнений регрессии оценивалось по отношению Фишера при доверительной вероятности $\alpha = 0,95$ [12].

$$F = \frac{S_y^2}{S_{ост}^2},$$

где F — отношение Фишера;

S_y — выборочная дисперсия;

$S_{ост}$ — остаточная дисперсия уравнения регрессии.

Таблица 5

Уравнения регрессии для расчета октановых и цетановых чисел по относительной плотности топлив

Температура отбора, °С	Коррелируемые величины		Уравнения регрессии	F табл. $\alpha=0,95$	F расч.	Средняя абсолютная ошибка расхождения	Ошибка уравнения, m_{y_x}
	x	y					
28—200	относительная плотность	октановое число	$y = -140,0 + 246,9 x$	1,9	2,3	4,00	0,72
150—350	относительная плотность	цетановое число	$y = -263,0 - 254,0 x$	1,4	2,6	2,75	0,38
200—350	относительная плотность	цетановое число	$y = 305,2 - 297,5 x$	1,9	5,0	2,00	0,39
240—350	относительная плотность	цетановое число	$y = 368,3 - 367,4 x$	2,9	6,1	2,32	0,72

Таблица 6

Уравнения регрессии для расчета октановых и цетановых чисел по относительной плотности нефти

Температура отбора, °С ₁	Коррелируемые величины		Уравнения регрессии	F табл. $\alpha=0,95$	F расч.	Абсолютная ошибка расхождения
	x	y				
28—200	относительная плотность	октановое число	$Y = -4,4 + 112, IX - 63,6X^2$	1,9	2,1	4,3
150—350	относительная плотность	цетановое число	$Y = 49,8 + 88,9 X - 100X^2$	1,4	3,7	2,4
200—350	относительная плотность	цетановое число	$Y = 66,6 + 72, IX - 100X^2$	1,9	4,2	2,2
240—350	относительная плотность	цетановое число	$Y = 71,8 + 109,0 X - 150X^2$	2,9	3,4	2,9

Чем больше рассчитанное значение превосходит табличное, тем эффективнее уравнение. Ошибка уравнений определялась по формуле [12].

$$m_{\bar{y}_x} = \sigma_y \sqrt{\frac{1-r^2}{1-n}},$$

где $m_{\bar{y}_x}$ — ошибка уравнения;
 n — объем выборки.

Статистическая оценка уравнений регрессии показала возможность их применения для расчета октановых и цетановых чисел по относительной плотности топлив и прогнозирования их по относительной плотности нефти, так как последние выражения имеют большую остаточную дисперсию по сравнению с первыми.

Для проверки полученных уравнений регрессии было взято по тридцать образцов для всех четырех фракций топлив, не вошедших в исходные выборки [8]. Сравнение октановых и цетановых чисел, определенных в лабораторных условиях и рассчитанных по уравнениям, дало удовлетворительные результаты. Средняя абсолютная ошибка расхождения расчетных и экспериментальных значений цетановых чисел, представленная в табл. 5, 6, меньше абсолютной ошибки, допустимой по ГОСТу 3122-52.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. К. Папок. Моторные, реактивные и ракетные топлива. М., Гостоптехиздат, 1962.
2. Н. Г. Пучков. Дизельные топлива, М., Гостоптехиздат, 1953.
3. Б. В. Лосиков. Нефтепродукты. Справочник. М., «Химия», 1966.
4. Нефти восточных районов СССР. Справочная книга под ред. С. Н. Павловой, З. В. Дрицкой. М., Гостоптехиздат, 1953.
5. Нефти восточных районов СССР. Справочная книга под ред. С. Н. Павловой, З. В. Дрицкой. М., Гостопиздат, 1962.
6. Новые нефти восточных районов СССР. Справочная книга под ред. С. Н. Павловой, З. В. Дрицкой. М., «Химия», 1967.
7. Е. А. Робинзон. Нефти Татарской АССР. М., Изд-во АН СССР, 1960.
8. Нефти СССР. Справочник, том 1. Нефти северных районов Европейской части СССР и Урала. М., «Химия», 1971.
9. В. А. Силич, М. М. Шепелина. Программа построения линейной множественной регрессии. Сб. Кибернетика и вуз. Вып. 4, Томск, изд-во ТГУ, 1971.
10. И. Петерсен. Использование статистических данных нормальных режимов статистического процесса для построения его модели. М., ИЛ, 1971.
11. Н. А. Плохинский. Биометрия. М., Изд-во МГУ, 1970.
12. В. В. Кафаров. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М., «Химия», 1971.