

УДК 66.011

РАЗРАБОТКА МОДУЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

Сахневич Богдан Вячеславович,

магистрант кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: sugar92_bv@mail.ru

Киргина Мария Владимировна,

аспирант, ассистент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: mkirgina@gmail.com

Чеканцев Никита Витальевич,

канд. техн. наук, доцент кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: domik86nik@mail.ru

Иванчина Эмилия Дмитриевна,

д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ, Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: ied@tpu.ru

Цель работы: повысить эффективность процесса компаундирования бензинов путем учета изменений состава сырья данного процесса, оказывающих значительное влияние на качественные характеристики товарных продуктов. Учет изменений состава сырья процесса компаундирования стал возможен благодаря использованию программы расчета октановых чисел «Comrounding», дополненной модулем автоматизированной обработки данных хроматографического анализа.

Актуальность работы обусловлена необходимостью повышения объемов выпуска товарных бензинов, соответствующих современным экологическим стандартам качества.

Практические результаты: с использованием метода математического моделирования создан расширенный формализованный список из 110 углеводородных компонентов, вносящих основной вклад в формирование октанового числа бензинов. В среде Borland «Delphi 7» разработан новый модуль автоматизированной обработки данных хроматографического анализа, позволяющий в совокупности с программой расчета октановых чисел «Comrounding» разрабатывать рецептуры смешения товарных бензинов Регуляр-92, Премиум-95 и Супер-98, соответствующих современным требованиям, предъявляемым к качеству бензинов классов Евро-2, Евро-3, Евро-4, Евро-5. Внедрение данного модуля даёт возможность учитывать изменение состава сырья, а также варьировать рецептуры смешения и выработать рекомендации по вовлечению в компаундирование различного по составу сырья. Точность разработанных рецептур обеспечивает экономию дорогостоящих компонентов, что позволяет нефтеперерабатывающему предприятию получить существенный экономический эффект.

Ключевые слова:

Компаундирование, октановое число, данные хроматографического анализа, формализация, рецептура бензина, риформат, МТБЭ.

Введение

В условиях современной конкурентной экономики любое нефтеперерабатывающее предприятие ставит цель обеспечения внутреннего и внешнего рынка высококачественными моторными топливами при одновременном снижении издержек на их производство. При этом большое внимание уделяется процессу компаундирования – получению высококачественных топлив путём смешения прямых фракций с компонентами вторичных процессов переработки нефти, а также с присадками и добавками. В ходе данного процесса определяются качественные и количественные характеристики моторных топлив.

Для повышения качества получаемого бензина и его выхода постоянно ведётся поиск путей совершенствования технологии данного процесса. В настоящее время эту задачу пытаются решать как дорогостоящими экспериментальными способами (использование высокооктановых компонентов; применение антидетонационных присадок и т. д.), так и методами оптимизации данного процесса с разработкой систем автоматизации [1].

В России общий объем бензинового фонда составляет 31,9 млн т/год, октановое число (ОЧ) производимого топлива в среднем равно 82 (при необходимом 90–92). Согласно данным государственных органов количество автомобилей в Рос-

сии возрастет до 42–47 млн, что, в свою очередь, приведет к росту спроса на высокооктановые бензины до 32–38 млн т [2].

Большая часть бензинов, выпускаемых отечественными заводами, не соответствует европейским стандартам [3]. Экспортируемый бензин используется как сырье для дальнейшей переработки, а не как топливо.

Задачу перехода на европейское качество российских нефтепродуктов можно осуществить за счет углубления переработки нефти, так как это основной ресурс повышения эффективности данной отрасли (для сравнения – глубина переработки нефти в России составляет 71 %, в Европе – 85 %, в США – 95 %), и за счет повышения качества производимых нефтепродуктов [3, 4].

Процесс компаундирования крайне сложен для оптимизации, что объясняется рядом факторов [5]:

- наличием большого числа компонентов;
- отклонениями от аддитивности физико-химических свойств компонентов смесей;
- трудностью создания математических моделей, адекватных процессу в широком диапазоне изменения свойств компонентов;
- постоянным изменением состава сырья.

Таким образом, для оптимизации стадии компаундирования требуются глубокие знания физико-химических основ данного процесса и использование математических методов как эффективного способа решения многофакторных и многокритериальных задач оптимизации.

Использование метода математического моделирования на физико-химической основе, реализованного в виде компьютерной системы, позволит производить расчет наиболее целесообразных и экономически выгодных рецептур смешения компонентов для каждой партии бензина. Это даст возможность получить существенный экономический эффект за счет снижения запаса по качеству товарных продуктов и повысить эффективность этой стадии в целом.

С ростом объемов потребления автомобильных бензинов, а также в свете ужесточения требований к качеству товарных продуктов при переходе на современные европейские стандарты качества, предъявляемые к высокооктановым бензинам, создание математических моделей, наиболее точно описывающих процесс смешения бензинов, становится широким полем для деятельности многих исследователей.

Таким образом, задача повышения эффективности и оптимизации процесса компаундирования на любом предприятии является крайне актуальной как с точки зрения повышения качества продукции, так и с экономической точки зрения. Работа посвящена решению данной задачи методом математического моделирования.

Особенности моделирования процесса компаундирования бензинов

На современном рынке топлив задачи оптимального управления процессом компаундирова-

ния приводят к необходимости использования аналитических зависимостей для определения основной характеристики топлив – их детонационной стойкости. В настоящее время общепризнанным считается использование методов, основанных на учете механизма взаимодействия углеводородов, присадок и добавок.

В различных методах учитываются разные свойства, такие как состав, структура, плотность, спектр поглощения, диэлектрическая проницаемость, степень сжатия, степень преломления и др.

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.
- учитывающие реакционную способность компонентов смеси.

Первые работы в этом направлении относятся к шестидесятым годам прошлого века. В них для расчета ОЧ были использованы линейные зависимости, а также формулы, базирующиеся на покомпонентном и групповом углеводородном составе бензина. Дальнейшие разработки представлены в [6], где были проанализированы корреляционные связи между октановым числом и физико-химическими показателями качества бензина, измеряемыми на нефтеперерабатывающих заводах, и выявлено, что существенные корреляции наблюдаются между октановым числом и показателями фракционного состава, давлением насыщенных паров, плотностью.

Авторами работ [7, 8] предложена методика, учитывающая показатели качества нефтепродуктов, вовлекаемых в смешение. Данная методика может быть использована для решения задач поиска оптимальных рецептур процесса компаундирования. При составлении балансных соотношений было сделано допущение, что все базовые физико-химические свойства или их трансформанты (плотность, октановое число, содержание серы, фракционный состав и т. д.) являются аддитивными либо по массе, либо по объему с достаточной для практических нужд точностью.

Октановое число является показателем, косвенно отражающим химический состав топлива, и может быть рассчитано по физико-химическим показателям качества моторного топлива.

В работах [6, 9] исследовались основные, измеряемые на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ), показатели качества – 12 показателей. Анализ коэффициентов парных корреляций показал, что существенные корреляции наблюдаются между октановым числом и показателями фракционного состава, давлением насыщенных паров, плотностью. Авторами 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. Общий недостаток данных формул – значения коэффициентов должны быть определены для каждой конкретной установки и пересчитываться при существенном изменении углеводородного сырья.

Автором работы [10] проведено исследование зависимости детонации от физических свойств углеводородов, а именно от молекулярного веса, температуры кипения и плотности.

Следующим шагом в создании эффективной системы производства товарных бензинов является создание моделей с прогнозирующими способностями. С развитием компьютерных технологий получили большое развитие работы по моделированию процесса компаундирования на основе различных математических методов. Первой моделью, описанной в [11], можно назвать «идеальную» модель, согласно которой компоненты бензинов смешиваются по линейной модели в соответствии с их фракционными объемами. Применение метода искусственных нейронных сетей для прогнозирования октановых чисел смешения бензинов описано в [12, 13].

На кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов НИ ТПУ предложен новый подход к расчету процесса приготовления товарных бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы. В работе [5] изложен новый подход к расчету процесса приготовления товарных бензинов с использованием компьютерной моделирующей системы. Была предпринята попытка описать природу процесса компаундирования на основании анализа причин отклонений октановых чисел смешения. Выявлено, что имеет место различие свойств индивидуальных компонентов в свободном состоянии и в смеси их с другими углеводородами, вследствие того, что атомы и молекулы взаимно влияют друг на друга, изменяя свои свойства.

Известно, что энергия связи между двумя молекулами, в свою очередь, зависит от вида и природы молекул, связанных друг с другом. Существенное значение на взаимное влияние молекул оказывает ориентационное взаимодействие, которое проявляется, если вещество состоит из полярных молекул – диполей. Для углеводородов бензиновой фракции характерно неравномерное распределение электрических зарядов в молекуле. В одной части молекулы могут преобладать положительные заряды, а в другой – отрицательные. Дипольный момент является численным выражением поляризации молекул. При этом нужно учитывать тот факт, что наличие диполя у молекулы приводит к тому, что определенные взаимные расположения одной молекулы относительно другой являются более устойчивыми, по сравнению с остальными. Анализ углеводородного состава бензинов показал, что наибольшей полярностью обладают ароматические углеводороды [5].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что неаддитивность октановых чисел нефтяных фрак-

ций со значительным содержанием ароматических углеводородов можно объяснить тем, что они в силу своей полярности склонны к межмолекулярному взаимодействию, которое приводит к изменению конфигураций молекул. Как известно, октановые числа напрямую зависят от размера и структурной формы молекул.

На основе экспериментальных данных выявлена закономерность отклонения октановых чисел смешения в зависимости от концентрации углеводородов, наиболее склонных к межмолекулярному взаимодействию – формулы (1, 2):

$$B = \frac{1}{100} \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n B_i B_j C_i C_j; \quad (1)$$

$$B_i = \alpha (D_i / D_{\max})^n, \quad (2)$$

где C_i – концентрация углеводородов в смеси; α и n – кинетические параметры, определяющие зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от дипольного момента D ; B_i, B_j – величины, характеризующие склонность i -й молекулы к межмолекулярному взаимодействию с j -й молекулой; D_{\max} – максимальный дипольный момент молекул углеводородов [14].

В результате была получена формула для расчета октанового числа смеси (3):

$$\text{ОЧ}_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n (\text{ОЧ}_i \cdot C_i) + C_i \cdot B, \quad (3)$$

где $\text{ОЧ}_{\text{смеси}}$ – октановое число смешения бензинов [14].

Проведенный анализ влияния межмолекулярных взаимодействий компонентов смеси на неаддитивность их свойств позволяет учитывать особенности заводских технологий и состава перерабатываемого сырья [5, 15].

На основе данной методики была разработана моделирующая система «Compounding», позволяющая рассчитать октановые числа товарных бензинов, полученных методом компаундирования [14].

Исходными данными для проведения расчетов в данной программе являются данные об углеводородном составе направляемых на компаундирование потоков, т. е. данные хроматографического анализа. Из-за отсутствия единой стандартизированной методики представления результатов хроматографического анализа экспериментальные данные об углеводородном составе потоков, получаемые с различных нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), значительно различаются по количеству и набору индивидуальных компонентов.

Поскольку разработанная компьютерная моделирующая система предназначена для расчета процесса компаундирования различных НПЗ, возникает объективная необходимость в формировании единой формы представления входной информации. Для этой цели в программе «Compounding» присутствует блок автоматизированной обработки хроматограмм, позволяющий автоматически систематизировать информацию о составе потоков,

полученных после хроматографического анализа. В процессе систематизации происходит агрегирование компонентов, основным принципом которого является схожесть углеводородов по структуре и детонационной стойкости.

Основой систематизации является список, содержащий 69 компонентов, распределение по группам которых представлено в табл. 1.

Таблица 1. Содержание блока автоматизированной обработки хроматограмм

Название группы	Число компонентов
Н-парафины	8
И-парафины	36
Нафтенны	19
Ароматические соединения	6
Олефины	0
ИТОГО	69

На основе данного списка компонентов происходит обработка данных хроматографического анализа, определение концентраций всех имеющихся углеводородов и дальнейший расчет октановых чисел потоков. Математическая модель данного процесса учитывает покомпонентный и групповой углеводородный состав и межмолекулярные взаимодействия компонентов смеси.

Однако, как можно видеть в табл. 1, имеющийся список не содержит олефиновых углеводородов. Вместе с тем олефины, молекулы которых также являются полярными, крайне склонны к межмолекулярным взаимодействиям, что приводит к отклонению от аддитивности октановых чисел смеси.

Важно отметить, что олефиновые углеводороды в значительных количествах содержатся в продуктах процессов глубокой переработки нефти, таких как каталитический крекинг и коксование, вовлечение которых в производство товарных бензинов растет с каждым годом. Например, содержание олефинов в бензинах каталитического крекинга может достигать до 40 %, в свою очередь, бензины каталитического крекинга вовлекаются в процесс компаундирования в количестве порядка 20 %.

Таким образом, олефины вносят существенный вклад в конечное октановое число бензина, которым нельзя пренебрегать. Учитывая это влияние, необходимым является расширение списка компонентов для формализованной обработки данных хроматографического анализа.

Разработка модуля автоматической обработки данных хроматографического анализа

Первым шагом к разработке новых рецептов смешения бензинов на предприятии является составление расширенного формализованного списка углеводородов, вносящих основной вклад в формирование октанового числа бензинов.

Процесс расширения списка компонентов для создания модуля автоматической обработки данных хроматографического анализа включал в себя следующие этапы:

Этап 1. Составление «глобального» списка

На данном этапе был проведен анализ углеводородного состава потоков, вовлекаемых в процесс компаундирования, на основе данных хроматографического анализа. В процессе исследования рассмотрены хроматограммы различных потоков, каждая из которых включала в себя список компонентов в порядке увеличения количества атомов углерода в молекулах. В табл. 2 приведен фрагмент типового списка компонентов бензина каталитического риформинга.

Таблица 2. Фрагмент хроматограммы бензина каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора

Группа	Вещество	Концентрация, мас. %
P3	propane	0,343
P4	n-butane	1,341
I5	i-pentane	2,338
P5	n-pentane	1,434
O5	c-pentene-2	0,043
I6	2,2-dimethylbutane	0,201
I6	2,3-dimethylbutane	0,170
I6	2-methylpentane	0,798
I6	3-methylpentane	0,610
P6	n-hexane	0,652
I7	2,2-dimethylpentane	0,288
N6	methylcyclopentane	0,056
I7	2,4-dimethylpentane	0,278

Первый столбец таблицы представляет собой кодированное обозначение групповой принадлежности компонента, например, I7 – изоалкан с числом атомов углерода, равным 7, то есть 2,2-dimethylpentane. Второй столбец – название компонента по международной (систематической) номенклатуре, и третий столбец – концентрация компонента в потоке.

Всего в анализ было включено 7 основных потоков, вовлекаемых в производство автомобильных бензинов:

- Бензин каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора (д/с);
- Бензин каталитического крекинга № 1;
- Бензин каталитического крекинга № 2;
- Бензин каталитического риформинга с неподвижным слоем катализатора (н/с);
- Алкилат;
- Бензин газовый;
- Изомеризат.

Все вещества, встречающиеся в хроматограммах этих потоков, были сведены в общую таблицу.

Этап 2. Упорядочение списка

Полученный «глобальный» список компонентов был упорядочен и формализован, исходя из групповой принадлежности углеводородов, в порядке увеличения числа атомов углерода. Концентрации компонентов в различных потоках были расположены по уменьшению. Фрагмент списка нафтенов представлен в табл. 3.

Таблица 3. Список углеводородов нафтенового ряда

Группа	Код	Название	Концентрация в различных потоках, мас. %
Napthenes	N5	Cyclopentane	0,254
			0,212
			0,047
	N6	Methylcyclopentane	5,054
			4,634
			2,059
			0,068
			0,056
	N6	Cyclohexane	2,491
			1,732
			1,184
			0,272
			0,267
			0,234
			1,448
N7	1,3-dimethylcyclopentane	1,326	
		0,953	
		0,831	
		0,831	

Этап 3. Формализация компонентов

На данном этапе работы был создан расширенный список компонентов, включающий в себя, помимо присутствовавших в нем ранее углеводородов, также олефины.

Агрегирование компонентов осуществлялось на основе четырех критериев:

- групповая принадлежность углеводородов;
- близость концентраций;
- близость углеводородной структуры молекул;
- близость октановых чисел компонентов.

Имея в распоряжении список индивидуальных компонентов, число которых достигало двухсот, необходимо было формализовать их таким образом, чтобы список был минимально возможным по количеству компонентов, но вместе с тем позволяющим точно рассчитывать октановые числа потоков.

Первым критерием для объединения компонентов послужила групповая принадлежность. Объединение компонентов возможно только в том случае, если они относятся к одному гомологическому ряду, иначе это отрицательно скажется на точности модели и приведет к существенным погрешностям в расчете октановых чисел потоков.

Близость концентраций – второй по значимости критерий, руководствуясь которым и было произведено большее число объединений компонентов. В данном случае концентрация в 1 мас. % считалась пороговым показателем, ниже которого вещества могут быть при необходимости подвергнуты агрегированию в псевдо-компонент. Чаще всего это происходило в случае изопарафинов с числом атомов углерода, превышающим шесть, для которых характерна структурная изомерия, и, как следствие, большое их разнообразие.

Структура веществ также имела большое значение при принятии решения о включении компонента в список в виде индивидуального вещества

или объединении его с другими компонентами в один псевдокомпонент. Известно, что структура молекул влияет на все свойства вещества, в том числе и на его октановое число. Известные закономерности изменения октановых чисел разных классов углеводородов в зависимости от структуры молекулы приведены в табл. 4 [16].

Таблица 4. Основные закономерности изменения октановых чисел различных классов углеводородов в зависимости структуры молекулы

Парафины	Нафтены	Ароматика	Олефины
Увеличение октанового числа с увеличением разветвленности			Увеличение октанового числа с перемещением двойной связи к середине цепи
Уменьшение октанового числа с удлинением цепи			
Увеличение октанового числа при смещении одного или двух третичных атомов углерода к центру молекулы	Уменьшение октанового числа при удлинении боковых неразветвленных цепей	Замещенные в параположении имеют более высокие октановые числа, чем замещенные в орто-положении	Увеличение октанового числа с увеличением числа боковых цепей
Уменьшение октанового числа при смещении четвертичного атома углерода к центру молекулы	Увеличение октанового числа при разветвлении боковой цепи и увеличении числа замещающих метильных групп		
	Углеводороды в цис-форме имеют более высокие октановые числа, чем в транс-форме		

Близость октановых чисел углеводородов являлась заключительным критерием, по сути, вытекающим из первых трех. Однако октановые числа углеводородов, приведенные в литературе, в значительной степени различаются, кроме того, существуют вещества, октановые числа которых неизвестны, особенно это характерно для ароматических и тяжелых изопарафиновых углеводородов.

Примеры формализации списка углеводородов приведены в табл. 5, 6.

Таблица 5. Пример формализации углеводородов с объединением в псевдо-компонент

Группа	Код	Название	Концентрация в различных потоках, мас. %
Olefines	O6	2-methylpentene-2	0,848
			0,686
			0,029
			0,017
	O6	3-methylpentene-2	0,536
			0,439
			0,011
			0,316
	O6	4-methylpentene-2	0,243
			0,188
			0,140

Вещества в данном фрагменте списка являются структурными изомерами по положению CH_3 -радикала. Соизмеримость концентраций и октановых чисел дает основания для объединения данных компонентов в один псевдо-компонент – methylpentenes-2. Модуль автоматизированной обработки хроматограмм будет объединять все вещества из приведенного фрагмента в данный компонент без ущерба для точности расчета октановых чисел смешения.

Таблица 6. Пример формализации углеводородов без объединения в псевдо-компонент

Группа	Код	Название	Концентрация в различных потоках, мас. %
Olefines	O6	2-methylpentene-2	0,848
			0,686
			0,029
			0,017
	O6	3-methylpentene-1	0,546
			0,296
			0,021

В данном случае имеется два олефина с различным положением двойной связи в молекуле. Для олефиновых углеводородов положение двойной связи является основным фактором, влияющим на октановое число: при перемещении двойной связи к центру молекулы олефиновых углеводородов октановое число повышается [14]. Соответственно, данные вещества не подлежат объединению и должны быть представлены в виде индивидуальных компонентов.

Учитывая все вышеперечисленное, был сформирован окончательный список компонентов, согласно которому будет происходить автоматизированная систематизация данных хроматографического анализа. Список включает в себя 110 компонентов, в том числе олефиновые углеводороды (табл. 7).

Таблица 7. Сравнение наборов компонентов

Группы компонентов	Старый список	Новый список
Н-парафины	8	10
И-парафины	36	39
Олефины	0	32
Нафтенy	19	15
Ароматические соединения	9	14
ИТОГО	69	110

На основе составленного набора компонентов был создан программный модуль автоматизированной обработки данных хроматографического анализа.

Основной блок программы создан в среде Borland «Delphi 7», где имеется возможность разрабатывать удобный для пользователя интерфейс в короткие сроки, не теряя при этом его функциональности. При создании программного модуля широко применялись функциональные элементы String

Grid, позволяющие хранить и обрабатывать информацию об углеводородах, входящих в состав потоков и их концентрациях, в виде таблиц.

Ключевые функции программного модуля основаны на построчном сравнении элементов хроматограмм, загружаемых в программу извне пользователем, с динамической базой данных, в состав которой, помимо стандартных 110 углеводородных компонентов, могут быть включены неизвестные (отличные от списка) вещества, а также псевдокомпоненты. Алгоритм данной операции основан на применении функции AnsiCompareStr.

Динамическая база данных (БД) загружается в программу извне, и может при необходимости меняться и корректироваться. В отличие от нее, конечная (статичная) база данных внесена в код программы и не может быть изменена пользователем. Эта БД включает в себя данные об искомом содержании компонентов в смеси, которые направляются на дальнейшие исследования: расчет октанового числа и рецептуры смешения.

Автоматическая обработка хроматограммы осуществляется в 4 этапа:

- загрузка файла с хроматографическими данными;
- загрузка динамической базы данных;
- анализ хроматограммы, осуществляемый при помощи построчного сравнения. В случае нахождения подобных записей в ячейках двух таблиц (String Grid), концентрации веществ суммируются в столбец «Сопс.». Если же программа по каким-либо причинам сталкивается с неизвестным веществом, реализуется механизм добавления его по желанию пользователя в динамическую БД, основанный на взаимодействии с пользователем (оператором);
- сохранение результатов калькуляции концентраций в файл с расширением «.sfc» производится путем нажатия кнопки «Сохранить результат».

Данные в формате файлов с разрешением «.sfc» направляются в блок программы «Compounding», где производится расчет октановых чисел, как отдельных потоков, так и их смеси с присадками и добавками.

Для проверки разработанного набора компонентов на адекватность с использованием моделирующей системы «Compounding» были рассчитаны октановые числа потоков с известными детонационными характеристиками (табл. 8).

Таблица 8. Сравнение рассчитанных октановых чисел с экспериментальными данными

Поток	ОЧИ _{расч}	ОЧИ _{эксп}	Δ
Алкилат	93,3	93,3	0,03
Риформат № 1	94	94,5	0,53
Риформат № 2	95,4	96	0,6
Бензин каталитического крекинга	85	86	1
Бензин газофракционирующей установки	83,2	82,8	0,38
Бензин установки КАС	88,2	87,3	0,88

$$\Delta = |ОЧИ_{эксп} - ОЧИ_{расч}|$$

Анализ результатов, представленных в табл. 7, показывает, что предложенная методика позволяет рассчитывать октановые числа с абсолютной погрешностью, не превышающей 1 пункт, что сопоставимо с погрешностью экспериментальных методов определения данного параметра. Таким образом, разработанный набор компонентов, согласно которому будет происходить автоматизированная систематизация данных хроматографического анализа, может быть использован для определения октановых чисел потоков, вовлекаемых в производство товарных бензинов.

Практическое применение разработок

С использованием разработанного блока автоматизированной обработки хроматограмм и программы расчета октановых чисел «Compounding» были рассчитаны основные характеристики потоков, вовлекаемых в производство высокооктановых бензинов. В табл. 9 представлены результаты расчета октановых чисел по моторному (ОЧМ) и исследовательскому методам (ОЧИ), а также содержание бензола, общей ароматики и олефинов в потоках.

Таблица 9. Состав потоков, вовлекаемых в смешение

Поток	ОЧМ	ОЧИ	Содержание веществ, мас. %		
			Бензол	Ароматика	Олефины
Риформат д/с № 1	97,74	107,18	2,25	81,165	0,098
Риформат д/с № 2	97,97	107,3	2,87	80,91	0
Риформат д/с № 3	98,04	107,39	2,8	81,32	0,05
Риформат н/с № 1	67,86	74,49	1,25	30,15	0,01
Риформат н/с № 2	78,85	85,69	3,14	44,26	0,08
Риформат н/с № 3	82,23	89,4	4,42	51,05	0,2
Прямогонная фр. 62-85 °С	60,84	64,64	1,01	1,77	0
Прямогонная фр. 85-140 °С	50,42	55,32	0	8,17	0
Алкилат № 1	93,62	95,54	0	0	0
Алкилат № 2	94,36	96,36	0	0	0
Алкилат № 3	94,11	96,12	0	0	0
Бензин газовый	77,91	81,96	0,44	3,84	21,11
Бензин каталитического крекинга № 1	81,18	87,64	0,64	24,58	16,74
Бензин каталитического крекинга № 2	85,47	92,46	0,79	25,03	19,75
Изомеризат	84,29	85,04	0	0	0

На основании табличных данных можно сделать вывод о влиянии состава углеводородного сырья на октановое число потоков. Этот факт свидетельствует о том, что невозможно выработать универсальные рецептуры смешения бензинов, так как состав вовлекаемых в производство потоков будет различен даже для одной и той же установки.

Для разных потоков риформинга с неподвижным слоем катализатора наблюдаются колебания ОЧИ в пятнадцать пунктов, что связано с различ-

ным содержанием в данных потоках ароматических углеводородов. Анализ результатов расчета показал, что с увеличением содержания ароматических углеводородов ОЧИ потока растет. Аналогичная ситуация характерна и для потоков риформинга с движущимся слоем катализатора. Для продуктов бензинов каталитического крекинга характерно значительное содержание олефиновых углеводородов, существенно влияющее на ОЧИ этих потоков. Анализ результатов расчета показал, что с увеличением содержания олефинов ОЧИ потоков растет.

Ароматические углеводороды, особенно тяжелые, повышают склонность автомобильных бензинов к образованию углеродистых отложений в камере сгорания двигателя, что приводит к нарушению процесса сгорания и поверхностного воспламенения. Кроме этого, высокое содержание ароматики способствует образованию в отработавших газах канцерогенного бензола, являющегося ядом для человека. В связи с этим содержание бензола в бензине строго ограничено.

В связи с этим основными критериями, согласно которым осуществлялось составление рецептур смешения бензинов, являлись экологические требования, предъявляемые к различным маркам топлив, а также стоимость компонентов и наличие их на предприятии. Наиболее дорогостоящими являются продукты процессов алкилирования и изомеризации, но они не содержат бензола, ароматических и олефиновых углеводородов, что делает их наилучшим сырьем для компаундирования.

Рецептуры смешения бензинов марок Премиум-95 и Супер-98, соответствующие современным требованиям, предъявляемым к качеству бензинов классов Евро-3, Евро-4 и Евро-5, были составлены с использованием программы расчета октановых чисел «Compounding», дополненной модулем автоматизированной обработки данных хроматографического анализа.

При составлении рецептур бензинов вовлекалось как можно большее количество риформатов, вследствие их большого количества на предприятии, и наименьшее количество антидетонационных присадок, в частности метил-третбутилового эфира (МТБЭ), в связи с высокой стоимостью и необходимостью экономии данного компонента.

В табл. 10 приведены рецептуры смешения востребованных марок автобензинов Премиум-95 (в соответствии со стандартами Евро-3, Евро-4 и Евро-5) и Супер-98, по стандарту Евро-5.

Характерной чертой бензинов марки Премиум-95 является предельное содержание потока риформинга с движущимся слоем катализатора, находящееся в диапазоне 27...29 мас. %. Вовлечение большего количества риформата приводит к превышению допустимого содержания бензола в бензинах. Таким образом, можно рекомендовать данное вовлечение риформата для производства бензинов класса Евро-3 и выше.

Таблица 10. Примеры рецептов смешения компонентов для бензинов марок Премиум-95 и Супер-98

Потоки	Содержание потока, мас. %			
	Бензин Премиум-95			Бензин Супер-98
	Евро-3	Евро-4	Евро-5	Евро-5
Риформат д/с № 3	28	28	27	29
Алкилат №2	20	19	16	25
Бензин газовый	5	4	5	–
Бензин кат.крекинга № 1	–	25	–	–
Бензин кат.крекинга №2	25	–	28	25
Изомеризат	22	20	20	15
МТБЭ	–	4	4	6
Характеристики бензина				
ОЧИ	95,9	95,2	95,9	98,2
Содержание бензола, мас. %	1	0,96	0,99	1,01
Содержание ароматики, мас. %	29,22	29,07	29,16	29,84
Содержание олефинов, мас. %	6,01	5,04	6,6	4,95

При сравнении двух потоков каталитического крекинга становится очевидным преимущество бензина каталитического крекинга № 2 (более высокое ОЧИ), что позволяет экономить на вовлечении в смешение дорогостоящих алкилатов. На этом основании рекомендуется применять этот поток в больших количествах, нежели бензин каталитического крекинга № 2.

При анализе рецептуры смешения бензина Супер-98, соответствующего требованиям Евро-5, было установлено, что без вовлечения МТБЭ получить данный бензин не представляется возможным, минимально необходимое количество составляет 6 мас. %.

Выводы

1. В ходе работы была создана методика агрегирования компонентов, входящих в состав бензинов, на основе групповой принадлежности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методология построения системы оптимального компаундирования товарных нефтепродуктов / Н.В. Лисицын, В.П. Гошкин, В.В. Поздьяев, Н.В. Кузичкин // Химическая промышленность. – 2003. – № 8. – С. 15–20.
2. 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
3. Емельянов В.У. Проблемы производства отечественных автомобильных бензинов и пути их решения // Мир нефтепродуктов. – 2010. – № 3. – С. 10–13.
4. Капустин В.М. Глубокая переработка углеводородного сырья в условиях финансового кризиса // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 3. – С. 8–10.
5. 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.
6. Левин И.А., Попов А.А., Энглин Б.А. Определение октановых чисел бензинов прямой перегонки по их физико-химическим

углеводородов, близости углеводородной структуры молекул, а также октановых чисел и концентраций.

2. С использованием данной методики был составлен расширенный формализованный список углеводородов, вносящих основной вклад в формирование октанового числа бензинов, на основании которого стало возможным учитывать межмолекулярные взаимодействия между всеми группами углеводородов.
3. На основе формализованного списка 110 компонентов был разработан модуль автоматизированной обработки данных хроматографического анализа, который в совокупности с программой «Compounding» является функциональной и удобной разработкой. Модуль позволяет точно рассчитывать углеводородный состав потоков и детонационные характеристики бензина, реагировать на изменение состава сырья, а также варьировать рецептуры смешения и вырабатывать рекомендации по вовлечению в компаундирование различного по составу сырья.
4. С использованием разработанной моделирующей системы, дополненной блоком автоматизированной обработки хроматограмм, были разработаны рецептуры смешения бензинов марок Премиум-95 и Супер-98, соответствующие современным требованиям, предъявляемым к качеству бензинов классов Евро-3, Евро-4 и Евро-5. Точность разработанных рецептов обеспечивает экономию дорогостоящих компонентов бензинов, таких как продукты установок изомеризации и алкилирования и антидетонационные присадки. В конечном итоге это позволит нефтеперерабатывающему предприятию иметь существенный экономический эффект за счет уменьшения запаса по качеству товарных продуктов.

показателям // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1985. – № 5. – С. 10–12.

7. Моделирование смешения нефтепродуктов / В.П. Гошкин, В.В. Поздьяев, С.В. Дрогов, Н.В. Кузичкин // Химическая промышленность. – 2001. – № 7. – С. 49–52.
8. Оптимальное компаундирование бензинов / В.В. Поздьяев, В.Е. Сомов, Н.В. Лисицын, Н.В. Кузичкин // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2002. – № 10. – С. 53–57.
9. Карпов С.А., Борзаев Б.Х., Елиша М.К. Актуальные аспекты производства современных автомобильных топлив // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 5. – С. 15–19
10. Рао П. Исследование зависимости между детонацией и физическими свойствами // Нефтегазовые технологии. – 2007. – № 7. – С. 103–109.
11. Gary J.H., Handwerk G.E. Petroleum Refining Technology and Economics. – New York: Marcer Dekker, 1994.
12. Artificial neural networks used for prediction of the cetane number of biodiesel / A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedhahran, K. Padmakumari // Renewable Energy. – 2006. – № 31. – С. 2524–2533.
13. Paranghooshi E., Sadeghil M.T., Shafiei S. Prediction of Octane Number and Additives for Gasoline Blends Using Artificial

- Neural Networks // Materials of 6th International Congress on Chemical Engineering. – Iran, 2010.
14. Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками / М.В. Киргина, Э.Д. Иванчина, И.М. Долганов, Ю.А. Смышляева, А.В. Кравцов, Фан Фу // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – № 4. – С. 3–8.
15. Kirgina M.V., Gyngazova M.S., Ivanchina E.D. Mathematical Modeling of High-octane Gasoline Blending // Proc. 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST-2012). – Tomsk, September 18–21, 2012. – Tomsk: TPU Press, 2012. – V. 1. – P. 30–33.
16. Нефтепродукты. Свойства, качество, применение: справочник // под ред. Б.В. Лосикова. – М.: Химия, 1966. – 776 с.

Поступила: 08.10.2013

UDC 66.011

DEVELOPMENT OF MODULE OF AUTOMATIC CHROMATOGRAPHY DATA SYSTEMATIZATION FOR INCREASING THE EFFICIENCY OF TRADE GASOLINE BLENDING PROCESS

Bogdan V. Sakhnevich,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: sugar92_bv@mail.ru

Mariya V. Kirgina,

Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: mkirgina@gmail.com

Nikita V. Chekantsev,

Cand. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: domik86nik@mail.ru

Emiliya D. Ivanchina,

Dr. Sc., Tomsk Polytechnic University,
Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30. E-mail: ied@tpu.ru

The main aim of the study is to increase the efficiency of gasoline blending process counting the changes of feedstock, influencing on qualitative characteristics of trade gasolines. The counting became possible using computer program of gasolines octane numbers calculation «Compounding» in conjunction with the developed module of automatic chromatographic analysis data systematization.

The relevance of the study is caused by the need to increase production volumes of trade gasolines that meet gasoline quality standards.

Practical results: the extended formalized set of 110 hydrocarbon components, key contributors in gasoline octane number formation, was created applying the method of mathematic modeling. The new module of automatic chromatography analysis data systematization was developed in Borland «Delphi 7» workspace. In conjunction with program of gasoline octane numbers calculation «Compounding» it provides to develop blending recipes of trade gasolines marks Regular-92, Premium and Super-98, corresponding to the current Euro-2, Euro-3, Euro-4 and Euro-5 quality standards.

Implementation of the module allows taking into account changes feedstock composition, varying the recipes of trade gasolines blending and formulating recommendations for involving different-composited feedstock into the blending process. Precision of the developed recipes provides the economy of expensive components, and allows getting essential economic benefit for refineries.

Key words:

Compounding, octane number, chromatographic analysis data, formalization, petrol recipes, reformat, MTBE.

REFERENCES

- Lisitsyn N.V., Goshkin V.P., Pozdyaev V.V., Kuzichkin N.V. Metodologiya postroyeniya sistemy optimalnogo kompaundirovaniya tovarnykh nefteproduktov [Methodology of creating the system of optimal petroleum products blending]. *Khimicheskaya promyshlennost – Chemical Industry*, 2003, no. 8, pp. 15–20.
- Levinbuk M.I., Kochikyan V.P., Shtina A.A. O nekotorykh kontseptualnykh problemakh modernizatsii neftepererabatyvayushchey otrasli v Rossii [Some conceptual problems of Russian refinery modernization]. *Tekhnologii nefi i gaza – Oil and Gas Technologies*, 2009, no. 2, pp. 3–11.
- Emelyanov V.U. Problemy proizvodstva otechestvennykh avtomobilnykh benzinov i puti ikh resheniya [Problems of domestic gasolines production and ways of their solving]. *Mir nefteproduktov – World of Petroleum Products*, 2010, no. 3, pp. 10–13.
- Kapustin V.M. Glubokaya pererabotka uglevodorodnogo syr'ya v uslovyakh finansovogo krizisa [Deep oil treatment in financial crisis conditions]. *Mir nefteproduktov – World of Petroleum Products*, 2009, no. 3, pp. 8–10.
- Kravtsov A.V., Ivanchina E.D., Smyshlyayeva Yu.A. Matematicheskoe modelirovanie protsessa kompaundirovaniya tovarnykh benzinov s ucheto reaktsionnoy sposobnosti komponentov smesi [Mathematical modeling of trade gasolines blend process considering the reactivity of mixture components]. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2009, vol. 314, no. 3, pp. 81–85.
- Levin I.A., Popov A.A., Englin B.A. Opredelenie oktanovykh chisel benzinov pryamoy peregonki po ikh fiziko-khimicheskim pokazatelyam [Determination of straight-run gasolines octane numbers by their physic-chemical properties]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Refinery and Oil Chemistry*, 1985, no. 5, pp. 10–12.
- Goshkin V.P., Pozdyaev V.V., Drogov S.V., Kuzichkin N.V. Modelirovanie smesheniya nefteproduktov [Modeling of petroleum products blending process]. *Khimicheskaya promyshlennost – Chemical Industry*, 2001, no. 7, pp. 49–52.
- Pozdyaev V.V., Somov V.E., Lisitsyn N.V., Kuzichkin N.V. Optimalnoe kompaundirovanie benzinov [Optimal blending of gasolines]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Refinery and Oil Chemistry*, 2002, no. 10, pp. 53–57.
- Karpov S.A., Borzaev B.H., Elisha M.K. Aktualnye aspekty proizvodstva sovremennykh avtomobilnykh topliv [Actual aspects of modern gasolines production]. *Neftepererabotka i neftekhimiya – Oil Refinery and Oil Chemistry*, 2007, no. 5, pp. 15–19.
- Rao P. Issledovanie zavisimosti mezhdudetonatsiy i fizicheskimi svoystvami [Investigation of the relationship between detonation and physical properties]. *Neftegazovyye tekhnologii – Oil and gas technologies*, 2007, no. 7, pp. 103–109.
- Gary J.H., Handwerk G.E. *Petroleum Refining Technology and Economics*. New York, Marcer Dekker, 1994.
- Ramadhas A.S., Jayaraj S., Muraleedhahan C., Padmakumari K. Artificial neural networks used for prediction of the cetane number of biodiesel. *Renewable Energy*, 2006, no. 31, pp. 2524–2533.
- Paranghooshi E., Sadeghil M.T., Shafiei S. Prediction of Octane Number and Additives for Gasoline Blends Using Artificial Neural Networks. Proc. 6th International Congress on Chemical Engineering. Iran, 2010.
- Kirgina M.V., Ivanchina E.D., Dolganov I.M., Smyshlyayeva Yu.A., Kravtsov A.V., Fan Fu. Modelirovanie protsessa prigotovleniya tovarnykh benzinov na osnove ucheta reaktsionnogo vzaimodeystviya uglevodorodov syr'ya s vysokooktanovymi dobavkami [Modeling the trade gasolines blending process on the basis of reactivity of hydrocarbon feedstock with high-octane additives]. *Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskie dostizheniya i peredovoy opyt*, 2012, no. 4, pp. 3–8.
- Kirgina M.V., Gyngazova M.S., Ivanchina E.D. Mathematical Modeling of High-octane Gasoline Blending. Proc. 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST-2012, Tomsk, September 18–21, 2012. Tomsk, TPU Press, 2012, vol. 1, pp. 30–33.
- Nefteprodukty. Svoystva, kachestvo, primeneniye [Petroleum products. Properties, quality, use]. Ed. by B.V. Losikov. Moscow. Khimiya, 1966, 776 p.