



# ТопливоПромПрисадки

Группа компаний Бронт «BRONT» компания  
ООО «ТопливоПромПрисадки»

620137 г. Екатеринбург, пр. Промышленный, 26, Деловой дом, оф. 413.

E-mail: [toplivopromprisadki@yandex.ru](mailto:toplivopromprisadki@yandex.ru); [www.toplivopromprisadki.ru](http://www.toplivopromprisadki.ru)

тел/факс (343)379-20-29, 379-49-81

## Требования к топливам

Существуют четыре основных группы требований: требования связанные с работой двигателя, требования эксплуатации, требования, обусловленные необходимостью и возможностью массового производства и экологические требования.

Наиболее важными эксплуатационными характеристиками бензинов являются его испаряемость, которая характеризуется фракционным составом и давлением насыщенных паров, и детонационной стойкостью, выражаемая октановым числом. Исходя из экологических требований, необходимо контролировать содержание в бензинах непредельных и ароматических углеводородов, антидетонаторов, сернистых соединений.

### **Зачем нужно измерять (или просто о сложном)**

Современные автомобильные бензины, как правило, представляют собой смеси компонентов, получаемых различными технологическими процессами. В бензинах в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии получения может содержаться более 200 [1] индивидуальных углеводородов различного строения, содержание которых, а также их взаимодействие между собой и определяет свойства бензина.

Оценка качества компонентов и товарных бензинов при их получении на нефтеперерабатывающих заводах осуществляется стандартными лабораторными методами по показателям физико-химических свойств, нормируемых соответствующими документами (ГОСТ, ТУ, СТП, условиями контрактов).

Особое значение при приготовлении качественных бензинов имеет знание показателей качества характеризующих эксплуатационные свойства товарных бензинов (октановые числа (ОЧ) по моторному и исследовательскому методам (MON, RON), плотность, фракционный состав, содержание свинца или кислородосодержащих, содержание ароматических соединений и т.п.).

Сокращение превышения ОЧ над нормируемым, сокращение содержания дорогостоящих добавок (МТБЭ, ТЭС), рациональное использование компонентов товарных бензинов при приготовлении, дает экономии в десятки миллионов долларов в год.

### **Почему важна скорость получения результата**

Во время компаундирования нужно контролировать соотношение компонентов смешения (концентрации), их качественные характеристики, а также получаемый в результате смешения товарный бензин. Чем быстрее будет получен результат, характеризующий свойство полученного в результате смешения бензина, а также качество потока компонента, тем быстрее может быть внесена поправка в приготовление бензина.

Одним из методов быстрого (on-line) получения результата, характеризующего свойство бензина, является использование анализатора качества на потоке (анализатора в ближней ИК-области, имитатора испытательного двигателя и т.п.). Основными преимуществами анализаторов в ИК-области является быстрота получения результата, а также возможность получения с одной пробы наряду с основными показателями характеризующими качество бензина (ОЧ) целого ряда других показателей качества.

Применение автоматических анализаторов качества нефтепродуктов позволяет реализовать оперативный контроль и управление технологическим процессом смешения.

Технико-экономический эффект от внедрения автоматических анализаторов качества при компаундировании обуславливается следующими факторами:

- улучшением качества товарной продукции и предотвращением выпуска некондиционного продукта;

- сокращением расходов на лабораторный аналитический контроль;

- получением информации характеризующей качество в реальном масштабе времени и возможности использования этой информации в автоматизированных системах управления.

Использование стандартных лабораторных методов применяемых в нефтепереработке (ГОСТ-8226-82, ГОСТ 522-86) [3, 4] позволяет получить результат ОЧ не ранее чем через 1 - 2 часа. В реальных условиях работы заводских лабораторий, как правило, 2 - 3 часа.

Наряду со стандартными методами определения октановых чисел в настоящее время получают широкое распространение экспресс-методы, основанные на применении спектральных методов анализа. В том числе и спектральный анализ в инфракрасной (ИК) области.

В ИК-области спектра находятся все основные гармоники колебательных спектров основных углеводов, входящих в состав бензинов. Таким образом, ИК-спектр бензина является его уникальной характеристикой, по которой можно проводить определение таких показателей качества, как ДНП, фракционный состав, октановое число и др.

### **Стандартный (принятый) подход построения калибровок**

В настоящее время при разработке калибровочных моделей определения таких показателей качества, как октановое число, на основании данных ИК-спектроскопии (ИК-спектров), наибольшее распространение получили методы факторного анализа, базирующиеся на множественной линейной регрессии, основные из которых - pCR (principal Component Regression) и pLS (partial Least Squares или projection of Latent Structures). Это методы обработки данных большой размерности, для которых заранее не известна зависимость между снятой характеристикой - спектром или предикторными переменными и определяемым значением (октановым числом). Эти методы направлены на отыскание такого линейного отношения между предикторами и независимой переменной (свойством), которое наилучшим образом отражала бы эту неизвестную зависимость.

При проведении работ по созданию калибровочных моделей определения октановых чисел было выявлено, что успешно решать эту задачу с применением данных методов можно только в случае, если калибровочное множество (наборов спектров с известными значениями ОЧ) принадлежит некоторому определенному классу, характеризующемуся сходством по углеводородному составу. Иными словами: невозможно создать универсальную модель определения октановых чисел для бензинов различных процессов (крекинг, риформинг и т.д.) или различных типов (например, для бензинов А-76 и АИ-93 приходится создавать разные модели).

На основании полученного спектра нельзя определить, к какому классу принадлежит анализируемая проба бензина, и каких-либо априорных количественных оценок для принятия этого решения на настоящий момент не существует. Общепринятый путь решения этой проблемы - создание отдельного калибровочного множества для каждого известного типа бензина. На этих калибровочных множествах, с использованием известных хемометрических методов (pCR, pLS и др.) создаются модели определения показателей качества. Впоследствии, при использовании полученных моделей, перед проведением анализа необходимо выбрать модель, соответствующую типу анализируемого бензина (как правило, это известно заранее).

Такой подход к определению октановых чисел методами ИК-спектроскопии, наиболее часто используемый в настоящее время, дает удовлетворительные результаты при анализе бензинов в том случае, если не происходит значительных изменений в их углеводородном составе. При изменении режимов процесса или при изменении рецептуры смесевых бензинов возможно, а зачастую и происходит, "выпадение" анализируемого образца из "своего" класса. В этих случаях надежность определения показателя качества значительно снижается. Предсказание свойств таких образцов становится недостоверным. Добавление выпавших образцов в калибровочное множество и корректировка моделей на основании такого расширенного множества, зачастую не дает положительных результатов.

Калибровочная модель становится более устойчивой к изменению углеводородного состава бензина - при последующем анализе подобного бензина, он определяется как "свой". В то же время, модель становится менее чувствительной к оценке влияния этого изменения на определяемое свойство, в результате чего точность определения свойства снижается.

При достаточно широком изменении углеводородного состава бензинов одного класса (например, при значительных изменениях параметров сырья и, соответственно, корректировке режимных параметров) происходит то, что в калибровочное множество некоторого класса, определенного, как однородный, на самом деле входит некоторое количество подклассов данного бензина. Причем, в отличие от ситуации, рассмотренной выше, принадлежность каждого бензина к конкретному подклассу нам неизвестна. Другими словами, наблюдается кластеризация спектров бензинов внутри класса.

Для решения этой проблемы предлагается предварительно провести факторный анализ по всему калибровочному множеству [6]. В некоторых случаях кластеры могут быть определены по результатам анализа, например, по "вкладу" каждого образца в значение того или иного фактора. В указанной статье предлагается ориентироваться на факторы наивысшего порядка, вклад которых в определяемое свойство имеет наибольшее значение.

Такой подход к определению кластеров представляется не вполне корректным, вследствие того, что в результате проведения факторного анализа в качестве факторов выбираются такие спектральные вариации, которые наилучшим образом линейно связаны с определяемой величиной, а, вообще говоря, связь эта нелинейная. Таким образом, влияние спектральных вариаций, имеющих на самом деле большое весовое значение, либо в значительной мере (в зависимости от "глубины" изменений данной группы углеводов) снижается, либо вообще игнорируется. Вероятность такого искажения значимости спектральных вариаций особенно велика в случае взаимно компенсированной рекомбинации внутри одного калибровочного множества групп углеводов, однонаправлено влияющих на определяемое свойство.

### **Предлагаемое решение**

В отличие от стратегии кластеризации, рассмотренной выше, было выполнена кластеризация до проведения факторного анализа. Основной целью кластерного анализа было разделение спектров бензинов внутри данного класса на "квазилинейные" кластеры, характеризующиеся максимальным

геометрическим подобием спектров (а, следовательно, и углеводородного состава). Работы по проведению кластерного анализа состояли из следующих этапов:

- определение "подклассов" (кластеров) внутри данного класса бензинов;
- разделение образцов бензина данного класса на калибровочные множества, соответствующие выявленным кластерам и построение по этим данным калибровочных моделей;
- выявление условия (дискриминирующей функции) определения кластера бензина по спектру, по признаку характеризующему данный тип бензина.

Для проверки предположения о кластеризации бензинов внутри конкретного класса были выбраны бензины А-76 (более 250 образцов бензинов этого типа). Обработкой калибровочного набора методом рLS была построена модель определения октановых чисел, точность и надежность работы которой не позволяли применять ее для анализа бензинов указанного типа. Максимальные расхождения со стандартными методами (ГОСТ 511 и ГОСТ 8226) значительно превышали допустимые расхождения, предписанные для этих методов. Кроме того, по результатам расчета модели, не удавалось определить, насколько достоверно предсказано определяемое свойство.

#### **Статистическая обработка данных**

Для проведения кластерного анализа был выбран пакет STATISTICA 5.1, как мощный пакет обработки данных. Пакет STATISTICA 5.1 позволяет легко визуализировать данные, имеет наиболее удобный интерфейс и средства создания отчетов в удобной для последующего анализа и использования форме. Кроме того, пакет STATISTICA 5.1 позволяет загружать набор данных, созданный в других приложениях, что значительно упрощает процесс подготовки и обработки данных.

Для определения количества и примерного состава кластеров на всем множестве данных для данного класса бензина было построено иерархическое дерево. В качестве меры расстояния было выбрано Евклидово расстояние, как наиболее применимое для общего случая. Для оценки "расслоения" образцов внутри данного класса бензина в качестве правила объединения было выбрано взвешенное попарное среднее.

По полученной дендрограмме можно выделить четыре кластера, достаточно четко отличающихся друг от друга. При этом расстояние между ними были различными, такими что, внутрикластерные расстояния, для одного из них (условно - четвертого), превосходили межкластерные расстояния для других кластеров. Кроме того, были выявлены образцы, лежащие одинаково далеко от всех кластеров и идентифицированные как "выбросы". В последствии, при анализе данных спектров, эти образцы были исключены из обработки.

Для более однозначного разделения образцов на кластеры был использован метод К-средних. Максимальное количество кластеров было выбрано исходя из результатов построения дендрограммы и равно четырем. В качестве правила при расчете кластерных центров использовалась максимизация межкластерного расстояния (maximize between-cluster distances), с тем, чтобы получить кластеры, максимально отличающиеся друг от друга спектрально. Результаты кластерного анализа были идентичны результатам древовидной кластеризации. Условный четвертый кластер имел внутрикластерные расстояния сопоставимые с межкластерными расстояниями для всех четырех кластеров.

Были составлены четыре калибровочных множества - для каждого кластера соответственно.

На этих калибровочных множествах с использованием метода рLS были построены четыре модели определения октановых чисел.

Из каждого калибровочного множества была сделана контрольная выборка, не включенная в расчет при разработке моделей.

Анализ предсказания на контрольных множествах показал:

- погрешность определения ОЧ образца, отнесенного к данному кластеру, не превышает норматив точности, предписанный для данного метода;
- при обчете образца, принадлежащего к одному кластеру, по модели другого кластера, результат позволяет однозначно идентифицировать, что образец к данному кластеру не относится, что в значительной мере повышает надежность определения.

Наихудшими параметрами по точности и надежности определения октановых чисел, как и следовало ожидать, обладает модель, построенная для четвертого кластера. Вероятно, в данный кластер вошли не наиболее близкие друг к другу образцы, а образцы наиболее отдаленные от других кластеров, о чем косвенно свидетельствуют относительно большие значения внутрикластерных расстояний.

Полученные в результате проведения этих работ модели определения октановых чисел, совместно с дискриминирующей функцией, позволяющей по спектру идентифицировать кластер бензина, в течение полугода подвергались сверке со стандартными методами. В результате проведенной сверки был установлен:

- более чем в 90% случаев результат определения октанового числа методом ИК-спектроскопии соответствовал результату определения по стандартному методу испытания с учетом норматива воспроизводимости для данного метода);
- применение дискриминирующей функции в подавляющем большинстве случаев позволяет идентифицировать кластер бензина;
- однако, в ряде случаев, были достоверно определены образцы бензинов, не входящие ни в один из определенных кластеров. При этом следует отметить, что по результатам определения был видно, что эти образцы уникальны.

На основании проведенных работ можно сделать вывод о том, что было сделано в целом правильное предположение о "расслоении" бензинов на кластеры внутри конкретного класса бензинов. А так же о том, что подход к определению "квазилинейных" кластеров тоже в целом

правильный. Однако, с целью более корректного разделения образцов по "спектральному средству" целесообразно определить более адекватный критерий кластеризации.

**Основные термины, используемые в статье**

Детонация - воспламенение бензина в цилиндре двигателя раньше времени во время хода сжатия.

Октановое число (ОЧ) - мера стойкости бензина к детонации.

Исследовательский метод - метод определения ОЧ при низких оборотах двигателя, моделирующий легкий режим работы при низкой эксплуатационной скорости.

Моторный метод - метод определения ОЧ при более высоких , моделирующих суровые дорожные условия, при высоких оборотах двигателя и при большей нагрузке.

MON - октановые числа бензина, измеренные моторным методом.

RON - октановые числа бензина измеренные исследовательским методом.

Давление насыщенных паров (ДНП) - это давление над жидкостью, которое необходимо, чтобы жидкость не испарялась.

Воспроизводимость измерений - количественная характеристика, отражающая близость к друг другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в различное время, в различных местах, разными операторами, различными средствами).