

УДК 665.642

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.19

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ БЕНЗИНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА С ГРУППОВОЙ КИНЕТИКОЙ

© Е. С. Зайцева<sup>1\*</sup>, И. М. Губайдуллин<sup>2</sup>, К. Ф. Коледина<sup>2</sup><sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет  
Россия, Республика Башкортостан, 450062 г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.<sup>2</sup>Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.

Тел.: +7 (917) 472 31 10.

\*Email: elenaacro@bk.ru

В работе проведена обработка хроматографических анализов индивидуальных углеводородов для дальнейшего агрегирования всей смеси. Для возможности применения к математическим моделям процесса каталитического риформинга с групповой кинетикой поставлена обратная задача расчета октановых чисел групповых компонентов. На основе термодинамических и кинетических соображений все индивидуальные углеводороды разделены на 63 группы. Для решения обратной задачи первоначально рассчитаны октановые числа бензинов по индивидуальному углеводородному составу. При решении получены октановые числа групповых компонентов.

**Ключевые слова:** октановое число, бензин каталитического риформинга, математическое описание.

### Введение

Каталитический риформинг играет важную роль в современной нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, при котором из низкооктанового бензина получают риформат с высоким октановым числом, как компонент товарного бензина, и водород с высокой чистотой [1]. Важность и актуальность этого процесса с каждым годом возрастает пропорционально растущей потребности в высокооктановых компонентах моторных топлив и источниках сырья для нефтехимической промышленности, свидетельством этому служит большая доля каталитического риформинга в общем числе процессов переработки нефти, обеспечивающего низкую себестоимость продукта. Риформат является основным высокооктановым компонентом при приготовлении автобензина, его содержание составляет, % объемных 20–25 в США, 30–40 в Западной Европе и 45–50 в России [2].

Важнейшей характеристикой топлив для двигателей с искровым зажиганием является октановое число (ОЧ), поскольку именно этот показатель характеризует устойчивость смеси горючего с воздухом к детонации (взрывному сгоранию в цилиндре) и, как следствие, способность топлива обеспечивать работу двигателя при высоких степенях сжатия [3]. О значимости октанового числа говорит тот факт, что октановое число выносится в название марки бензина, и именно оно в большинстве случаев определяет цену последнего. Наиболее оптимальным и инновационным способом повышения эффективности процесса и прогнозирования поведения реальных систем и оптимизации их функционирования является создание математических и компьютерных моделей процесса каталитического риформинга.

### Обзор существующих решений

При управлении риформингом необходимо оценивать качество получаемого бензина, сравнивая измеренное ОЧ с заданным его значением. Поскольку на производстве ОЧ измеряется не в реальном времени, а получается в результате лабораторных исследований несколько раз в сутки, необходимо определение октанового числа по модели. Для расчета ОЧ по углеводородному групповому составу в работе [4] предлагается использовать уравнение, позволяющее рассчитывать ОЧ в реальном времени, что может способствовать улучшению качества управления процессом.

$$\text{ОЧ} = \sum z_i \cdot \text{ОЧ}_i - bz_A^2,$$

где  $\text{ОЧ}_i$  – ОЧ группы компонентов;

$z_i$  – массовое содержание группы компонентов;

$b$  – коэффициент отклонения;

$z_A$  – массовое содержание ароматических углеводородов в смеси.

Отклонение октанового числа от аддитивной величины характеризуется первым порядком по содержанию ароматических соединений и численно равно  $\approx 13$ . В данной работе получены следующие значения октановых чисел групп  $\text{ОЧ}_A \approx 124$ ,  $\text{ОЧ}_N \approx 68$ ,  $\text{ОЧ}_P \approx 56$ .

Недостатками данной модели является:

- объединение олефиновых углеводородов с парафинами. Содержание олефинов в смеси, молекулы которых являются полярными, также как и молекулы ароматических углеводородов, приводит к отклонению от аддитивности октановых чисел смеси [5];

- определены октановые числа лишь трех групповых углеводородных компонентов бензина;

- применение такого типа группировки не учитывает, что октановые числа смешения зависят

от молекулярной массы группы углеводородов, т.е. октановое число смеси ароматических углеводородов и других групп с различным числом атомов углерода в структуре молекулы имеет свое октановое число.

Существует методика расчета октанового числа бензина риформинга с помощью хроматографических анализов и разделении всех индивидуальных компонентов, входящих в состав бензина на 9 групп, такие как изо-парафины, бензол, толуол, п-ксилол, о-ксилол, м-ксилол, этилбензол, ароматические углеводороды с 9-тью атомами углерода в структуре молекулы и ароматические углеводороды с числом атомов углерода более 9. Для поиска коэффициентов уравнения используют метод наименьших квадратов, и этот метод представляет собой линейную функцию в Excel [6].

Уравнение множественной линейной регрессии для расчета октанового числа имеет вид:

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_6 x_6 + b_7 x_7 + b_8 x_8 + b_9 x_9,$$

где  $Y$  – октановое число;

$x_i$  – содержание каждого компонента;

$b_i$  – фактор состава.

Согласно современным представлениям о горении топлива, существенное влияние на данный процесс оказывают образующиеся сложные структурные единицы. В частности, известно, что скорость сгорания топливоздушная смесь зависит от удельной поверхности этих соединений [7]. Соответственно удельная поверхность сложных структурных единиц определяет октановое число бензина. В свою очередь детонационная стойкость отдельного вещества в топливной смеси будет определяться собственной удельной поверхностью молекул и интенсивностью взаимодействия с другими частицами, входящими в состав соответствующей структурной единицы. Интенсивность межмолекулярных взаимодействий определяется, очевидно, концентрацией соединений различных классов в смеси бензина и октаноповышающей добавки. Так как фракционный состав бензина жестко регламентирован, то изменение группового химического состава не приводит к существенному отклонению в распределении внутри одного класса соединений [8]. Тогда общий вид формулы будет иметь вид (3):

$$\text{ИОЧ}_{\text{см}}(\text{окс.}) = \text{ИОЧ}(\text{окс.}) + (100 - C)(K_P P + K_I I + K_A A + K_O O) \div 10^4,$$

где ИОЧ (окс.) – октановое число чистого оксигената;

$C$  – концентрация октаноповышающей добавки, % мас.;

$P, I, A, O$  – содержание в базовом бензине н-алканов, и-алканов, ароматических и олефиновых соединений соответственно, % масс;

$K_P, K_I, K_A, K_O$  – коэффициенты, характеризующие влияние на отклонение от аддитивности сил межмолекулярных взаимодействий оксигената и

н-алканов, и-алканов, ароматических и олефиновых соединений соответственно.

Расчет неизвестных констант в уравнении был проведен методом множественного регрессионного анализа. Проверка адекватности полученной математической модели была осуществлена с помощью дисперсионного анализа. Качество уравнения регрессии оценивалось коэффициентами корреляции и детерминации, а также в соответствии с критерием Фишера.

### Математическая постановка обратной задачи расчета октановых чисел групповых компонентов

Сложность при расчете октанового числа бензинов обуславливается тем, что современные автомобильные бензины представляют смеси компонентов, получаемых различными технологическими процессами. В бензинах в зависимости от углеводородного состава сырья и технологии синтеза может содержаться свыше 200 индивидуальных углеводородов различного строения, содержание которых, а также взаимодействие между собой определяют свойства бензина [9]. Учитывая многокомпонентность бензинов, создание базы данных по октановым числам, включающую весь индивидуальный углеводородный состав бензинов, является затруднительным. По этой причине при разработке математических моделей большинство исследователей прибегают к группировке индивидуальных углеводородов бензинов. Поэтому большое значение имеют математические описания зависимости октанового числа от группового состава. Существует большое количество кинетических моделей каталитического риформинга по групповому составу [10–14].

Индивидуальные компоненты объединены в 63 группы, относящиеся к следующим классам: нормальные парафины (н- $P_i$ ), изо-парафины (изо- $P_i$ ), пятичленные нафтены (ПЧН $_i$ ), шестичленные нафтены (ШЧН $_i$ ), ароматические углеводороды ( $A_i$ ), олефины ( $O_i$ ), где  $i$  – количество атомов углерода в молекуле.

Нормальные парафины и изо-парафины стоит подвергать разделению. По своим физико-химическим свойствам изо-парафины мало отличаются от парафинов нормального строения, но по характеру сгорания в бензиновых двигателях они отличаются очень сильно. Изо-парафины обладают более высокими антидетонационными свойствами и поэтому часто применяются как высокооктановые компоненты топлив. Парафины под действием высоких температур и давлений легко распадаются и окисляются в присутствии кислорода воздуха, образуя пероксиды, способствующие детонации топлива. Изо-парафины более устойчивы, они очень медленно распадаются и сгорают, не успев образовать пероксиды, тем самым задерживая разложение парафинов нормального строения. Это особенно

важно при работе двигателя на бедных смесях, когда имеется избыток кислорода [15].

Обоснование выбора этих групп основывается как на термодинамическом, так и на кинетическом соображениях в отношении селективности ароматизации парафинов и циклопарафинов (например, ароматический массовый выход углеводорода). Широкий разброс селективности образования ароматических соединений из парафинов, циклогексанов и циклопентанов говорит о том, что эти классы углеводородов необходимо разделять на отдельные группы [16].

Знание индивидуального компонентного состава бензиновых топлив и компонентов смешения используется в спецификации продукта для контроля качества топлива и процессов переработки нефти. Газохроматографический метод определения индивидуальных компонентов с использованием высокоэффективной 100-метровой капиллярной колонки по ГОСТ Р 54275-2010 позволяет проводить контроль процессов и соответствия продукта спецификации по многим индивидуальным углеводородам.

На основе исходных данных хроматограмм бензинов сырья и продукта каталитического риформинга была составлена таблица данных индивидуальных углеводородов. Данные хроматограммы включают в себя массовое, объемное и мольное содержания индивидуальных углеводородов бензина каталитического риформинга. В таблицу данных занесены такие характеристики углеводородов, как число атомов углерода в структуре молекулы, группа, к которой относится данный углеводород, октановое число по исследовательскому методу. Идентификация компонентного состава бензина была проведена при помощи газового хроматографа «Кристалл 5 000».

Задача работы состоит в расчете октановых чисел групповых углеводородных компонентов при решении обратной задачи.

Для решения обратной задачи октановое число бензина по индивидуальному углеводородному составу находится по формуле:

$$Ox_j = \sum (Ox_i \cdot C_i)$$

где  $Ox_j$  – октановое число бензинов по исследовательскому методу;

$C_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента, масс.;

$Ox_i$  – октановое число индивидуального углеводорода.

Функционал минимизации при решении обратной задачи выглядит следующим образом:

$$\sum_{j=1}^n \left| \sum_{i=0}^{63} x_i w_{ij} - Ox_j \right| \rightarrow \min$$

$X_0, X_1 \dots X_{63}$  – октановые числа групповых компонентов;

$w_{ij}$  – массовое содержание группового компонента;

$Ox_j$  – октановое число бензина, рассчитанное по индивидуальному составу.

$$x_i \in [x_{i \min}; x_{i \max}], i = \overline{0, 63},$$

где  $x_{i \min}$  и  $x_{i \max}$  – минимальное и максимальное значение, которое может принимать октановое число группы для исключения заведомо неверных решений;  $j = \overline{1, n}$  – количество обработанных хроматограмм.

### Метод решения обратной задачи

Для решения оптимизационной задачи линейного программирования будем использовать симплекс-метод. Симплекс-метод – это метод последовательного перехода от одного базисного решения (вершины многогранника решений) системы ограничений задачи линейного программирования к другому базисному решению до тех пор, пока функция цели не примет оптимального значения (максимума или минимума). Симплекс-метод является универсальным методом, которым можно решить любую задачу линейного программирования.

Его идея состоит в следующем. Используя систему ограничений, приведенную к общему виду, т.е. к системе  $m$  уравнений с  $n$  переменными ( $m < n$ ), находят ее любое базисное решение, по возможности наиболее простое. Если первое же найденное базисное решение оказалось допустимым, то проверяют его на оптимальность. Если оно не оптимально, то переходят к другому допустимому базисному решению. Симплексный метод гарантирует, что при этом новом решении линейная форма, если не достигнет оптимума, то приблизится к нему. С новым допустимым базисным решением поступают так же, пока не находят решение, которое является оптимальным.

Если первое найденное базисное решение окажется недопустимым, то с помощью симплексного метода осуществляют переход к другим базисным решениям, которые позволяют приблизиться к области допустимых решений, пока на каком-то шаге не получится допустимое базисное решение. Так как число базисных решений всегда ограничено, то ограничено и число шагов симплекс-метода [17].

На рис. 1 представлена структура алгоритма расчета октановых чисел групповых углеводородных компонентов бензина каталитического риформинга.



Рис. 1. Структура алгоритма расчета октановых чисел групповых углеводородных компонентов бензина каталитического риформинга.

**Результаты**

Обработка хроматографических анализов и решение задачи оптимизации проводились на языке программирования Python. При помощи программы рассчитаны значения октановых чисел по исследовательскому методу 63-ти групповых компонентов бензина каталитического риформинга, которые приведены в табл. 1. При расчете в обработку включались 34 детальных хроматографических анализа, как гидрогенизаты каталитического ри-

форминга, так и катализаты, для получения более точных значений. Также для решения обратной задачи рассчитываются октановые числа бензинов по индивидуальному составу. Рассчитанные октановые числа выделенных групп соответствуют теоретически предполагаемым. В дальнейшем предполагается модифицировать формулу расчета октановых чисел групповых углеводородных компонентов, добавить коэффициенты отклонения октанового числа смешения от аддитивности.

Таблица 1

Октановые числа по исследовательскому методу для групповых углеводородных компонентов

Количество атомов углерода в структуре молекулы	Парафины	Изопарафины	Ароматические УВ	Нафтены 5-членные	Нафтены 6-членные	Олефины
1	122.0					
2	122.0					125.0
3	122.0					122.0
4	113.0	122.0				85.0
5	62.0	100.0		123.0		118.0
6	89.0	111.0	85.0	89.0	85.0	83.0
7	67.0	89.0	100.0	67.0	67.0	90.5
8	88.0	33.5	120.0	184.0	6.7	77.5
9	80.0	100.0	113.0	80.0	14.8	100.0
10	90.0	96.5	48.5	48.5	125.0	78.0
11	90.0	90.0	90.0		90.0	125.0
12	90.0	90.0	90.0	48.5	90.0	122.0
13	90.0	48.5	48.5			78.0
14	90.0		48.5			118.0
15	48.5		48.5			78.0

### Заключение

Таким образом, в данной работе приведены постановка и решение обратной задачи расчета октановых чисел групповых компонентов бензина каталитического риформинга. При помощи задачи многокритериальной оптимизации симплекс-методом найдены октановые числа 63 групп углеводородов. Разработанная математическая модель позволяет рассчитывать октановое число бензинов каталитического риформинга применительно к моделям процесса, которые обладают только данными составов групповых компонентов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимии и катализа УФИЦ РАН (тема №АААА-А19-119022290011-6).*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Георгиева Э. Ю., Панькин А. Н., Мяло В. А. Современные технологии в каталитическом риформинге // Аллея Науки: научно-практ. электр. журнал. 2017. №7. С. 390–393.
2. Ганцев А. В., Аюпов Э. Р. Применение цеолитсодержащего катализатора в процессе каталитического риформинга // Universum Химия и биология: электр. науч. журн. 2019. №12. С. 65–67.
3. Романова Р. Г., Кулиева Р. А., Семенов А. В., Мифтахутдинов Д. А. Разработка и валидация многомерных моделей для определения октанового числа первичных эталонных топлив // Вестник Технологического ун-та. 2020. Т. 23. №4. С. 64–67.
4. Шура И. А., Сотников В. В., Сибаров Д. А. Математическая модель для управления процессом каталитического риформинга // Известия ОрелГТУ. Серия «Информационные системы и технологии». 2008. №1. С. 307–311.
5. Кравцов А. В., Иванчина, Э. Д., Смышляева Ю. А. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси // Известия Томского политех. ун-та. 2009. Т. 314. №3. С. 81–85.
6. Патент №110031581 CN, опуб. 19.07.2019, МПК G01N 30/86. Calculation method for octane number of reformat oil / Liu Zhi, Hu Changlu, Zhang Peng, Li Zhichun и др.
7. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М.: Химия, 1990. 226 с.
8. Бабкин К. Д. Влияние метил-трет-бутилового (МТБЭ) и метил-третамилового (МТЭА) эфиров на свойства реформулированных бензинов: автореф. дис. ... канд. тех. наук. М., 2021. 23 с.
9. Смышляева Ю. А., Иванчина Э. Д., Кравцов А. В., Зыонг Ч. Т. Разработка базы данных по октановым числам для математической модели процесса компаундирования товарных бензинов // Известия Томского политех. ун-та. 2011. №3. С. 75–80.
10. Дюсембаева А. А., Вершинин В. И. Моделирование каталитического риформинга: влияние вариаций кинетических параметров на ожидаемый состав продуктов // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. №1. С. 129–135.
11. Зайнуллин Р. З., Загоруйко А. Н., Коледина К. Ф., Губайдуллин И. М., Фасхутдинова Р. И. Многокритериальная оптимизация реакторного блока каталитического риформинга с использованием генетического алгоритма // Катализ в промышленности. 2019. №19. С. 465–473.
12. Zaidoon Dr., Shakoор M. Catalytic reforming of heavy naphtha, analysis and simulation // Diyala Journal of Engineering Sciences. 2011. Vol. 04. No. 02. Pp.86–104.
13. Rodriguez M. A., Ancheyta J. Detailed description of kinetic and reactor modeling for naphtha catalytic reforming // Elsevier. 2011. Pp. 3492–3508.
14. Каргин К. А. Влияние группового углеводородного состава на детонационную стойкость бензинов // Аллея Науки: научно-практ. электр. журнал. 2020. №8.
15. Ramage M. Kenneth P. Grazlanl R., Krambeck F. Development of Mobil's kinetic reforming model // Chemical Engineering Science. 1980. Vol. 35. P. 41–48.
16. Болотникова О. В., Тарасов Д. В., Тарасов Р. В. Линейное программирование: симплекс-метод и двойственность. Пенза: изд-во ПГУ, 2015. 84 с.

*Поступила в редакцию 14.05.2021 г.*

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.3.19

## MATHEMATICAL DESCRIPTION OF DETONATION RESISTANCE OF CATALYTIC REFORMING GASOLINES WITH GROUP KINETICS

© E. S. Zaytseva<sup>1\*</sup>, I. M. Gubaydullin<sup>2</sup>, K. F. Koledina<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Ufa State Petroleum Technological University

1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

<sup>2</sup>Institute of Petrochemistry and Catalysis, Russian Academy of Sciences

141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

Phone: +7 (917) 472 31 10.

\*Email: elenaacro@bk.ru

The purpose of this work is to develop a mathematical model for calculating the octane number of catalytic reforming gasoline with group kinetics. Given the complexity of the chemistry of the reforming process, as well as the large number of individual components of the reaction mixture, various simplifying models based on the grouping of individual components are used. The developed mathematical model will make it possible to calculate the octane number of catalytic reforming gasoline with respect to process models that have only group component composition data. Processing of chromatographic analyses of individual hydrocarbons for further aggregation of the whole mixture was performed. To be able to apply to mathematical models of catalytic reforming process with group kinetics, the inverse problem of calculating the octane numbers of group components was set. Based on thermodynamic and kinetic considerations, all individual hydrocarbons were divided into 63 groups. The processing of chromatographic analyzes and the solution of the optimization problem were carried out in the Python programming language. With the help of the program, the values of octane numbers were calculated according to the research method of group components of gasoline of catalytic reforming. When calculating, 34 detailed chromatographic analyzes were included in the processing, such as catalytic reforming hydrogenates and catalysts, in order to obtain more accurate values. For solving the inverse problem, the octane numbers of gasolines were calculated according to the individual composition.

**Keywords:** octane number, catalytic reforming gasoline, mathematical description.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin\_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

## REFERENCES

1. Georgieva E. Yu., Pan'kin A. N., Myalo V. A. *Alleya Nauki: nauchno-prakt. elektr. zhurnal*. 2017. No. 7. Pp. 390–393.
2. Gantsev A. V., Ayupov E. R. *Universum Khimiya i biologiya: elektr. nauch. zhurn.* 2019. No. 12. Pp. 65–67.
3. Romanova R. G., Kulieva R. A., Semenov A. V. *Vestnik Tekhnologicheskogo un-ta*. 2020. Vol. 23. No. 4. Pp. 64–67.
4. Shura I. A., Sotnikov V. V., Sibarov D. A. *Izvestiya OrelGTU. Seriya «Informatsionnye sistemy i tekhnologii»*. 2008. No. 1. Pp. 307–311.
5. Kravtsov A. V., Ivanchina, E. D., Smyshlyayeva Yu. A. *Izvestiya Tomskogo politekh. un-ta*. 2009. Vol. 314. No. 3. Pp. 81–85.
6. Patent No. 110031581 CN, opub. 19.07.2019, MPK G01N 30/86. Calculation method for octane number of reformat oil / Lyu Zhi, Hu Changlu, Zhang Peng, Li Zhichun i dr.
7. Syunyaev Z. I., Safieva R. Z., Syunyaev R. Z. *Neftnyane dispersnyye sistemy [Oil dispersed systems]*. Moscow: Khimiya, 1990.
8. Babkin K. D. *Vliyaniye metil-tret-butilovogo (MTBE) i metil-tretamilovogo (MTEA) efirov na svoystva reformulirovannykh benzinov: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk*. Moscow, 2021.
9. Smyshlyayeva Yu. A., Ivanchina E. D., Kravtsov A. V., Zyong Ch. T. *Izvestiya Tomskogo politekh. un-ta*. 2011. No. 3. Pp. 75–80.
10. Dyusembaeva A. A., Vershinin V. I. *Kinetika i kataliz*. 2019. Vol. 60. No. 1. Pp. 129–135.
11. Zainullin R. Z., Zagoruiko A. N., Koledina K. F., Gubaidullin I. M., Faskhutdinova R. I. *Kataliz v promyshlennosti*. 2019. No. 19. Pp. 465–473.
12. Zaidoon Dr., Shakoor M. *Diyala Journal of Engineering Sciences*. 2011. Vol. 04. No. 02. Pp.86–104.
13. Rodriguez M. A., Ancheyta J. *Elsevier*. 2011. Pp. 3492–3508.
14. Kargin K. A. *Alleya Nauki: nauchno-prakt. elektr. zhurnal*. 2020. No. 8.
15. Ramage M. Kenneth P., Grazianl R., Krambeck F. *Chemical Engineering Science*. 1980. Vol. 35. Pp. 41–48.
16. Bolotnikova O. V., Tarasov D. V., Tarasov R. V. *Lineinoe programmirovaniye: simpleks-metod i dvoystvennost' [Linear programming: simplex method and duality]*. Penza: izd-vo PGU, 2015.

Received 14.05.2021.