УФИМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НЕФТЯНОЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Разработка математического описания расчета октанового числа бензинов каталитического риформинга с групповой кинетикой

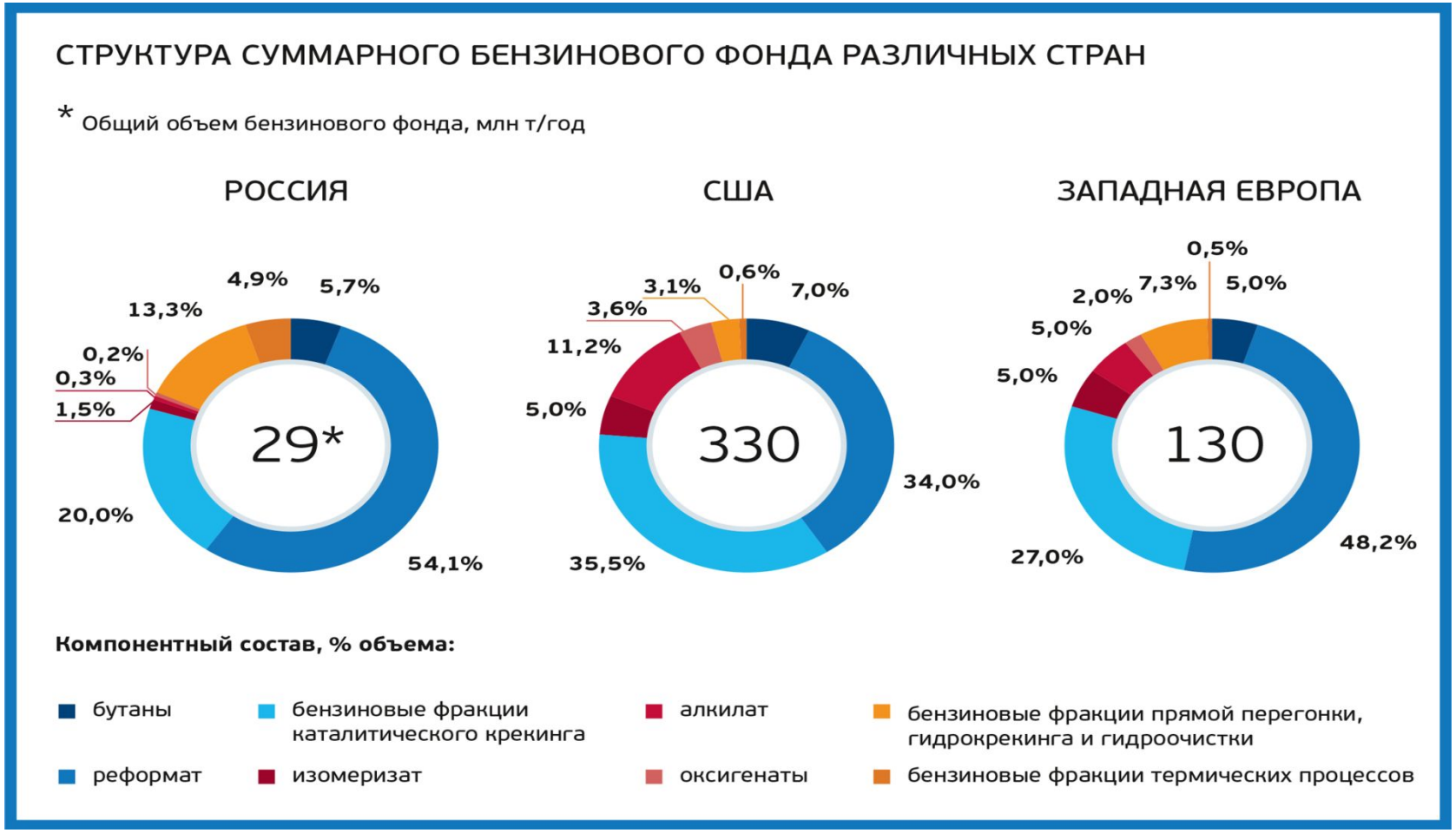
Выполнил: магистр 2-го года обучения Е.С.Зайцева

Научный руководитель:

доктор ф.-м. наук, профессор каф.ТНГ И.М.Губайдуллин

•Интернет-ресурс. Новости и обзоры нефтегазохимической отрасли

Компонентный состав автомобильных бензинов



*

www.gazprom-neft.ru/press-center/sibneft-online/archive/2015-october/1109599/

Сложности математического моделирования процесса

- Большое количество индивидуальных углеводородов в составе реакционной смеси (**может достигать 300**)

Основной путь решения проблем моделирования кинетики

- Группировка компонентов по различным критериям:
  - принадлежность к классу углеводородов;
  - количество атомов углерода в структуре молекулы.

Новизна работы

- Разрабатывающиеся модели каталитического риформинга в основном используют групповую кинетику для прогнозирования характеристик работы промышленных установок риформинга, но математические модели расчета октанового числа по групповому составу отсутствуют.
- Плюсом данной работы является разработка математического описания расчета октанового числа бензина каталитического риформинга по групповому составу с возможностью наблюдения изменения динамики октанового числа по ходу процесса от исходного сырья до продуктов процесса, которые могут быть применимы к любым другим моделям каталитического риформинга с групповой кинетикой для расчета октанового числа с заданной точностью.

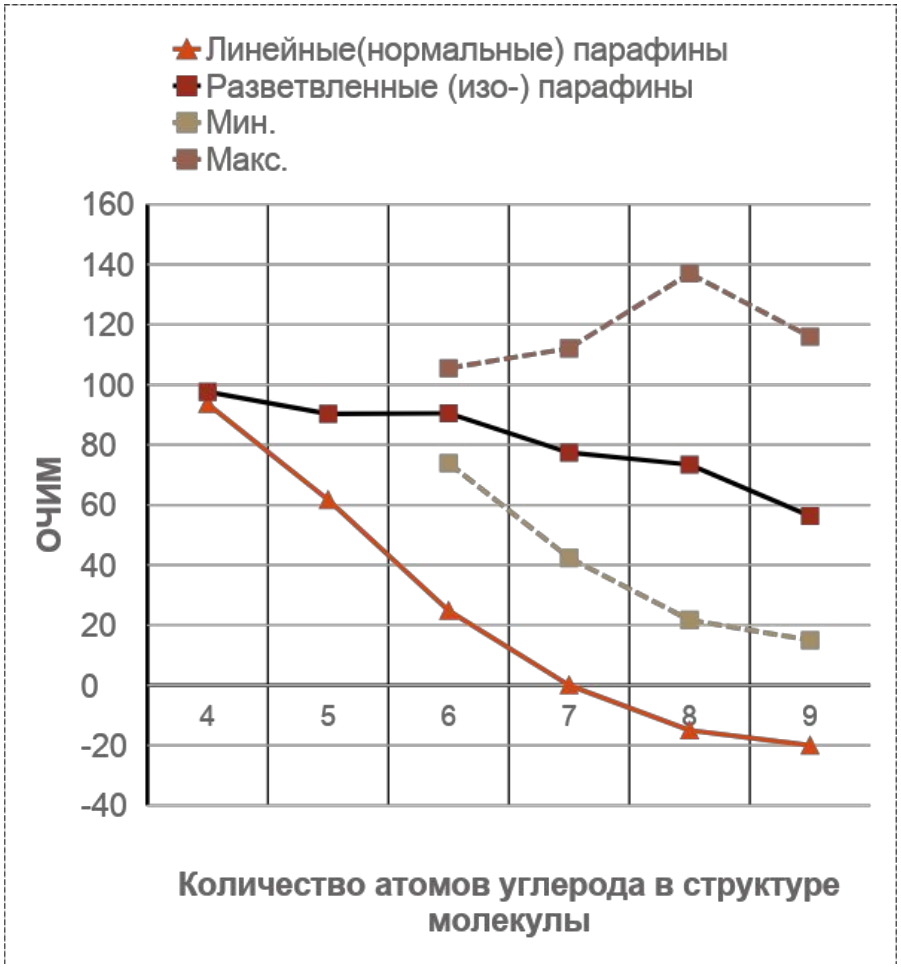
Группа углеводородов	Пример структуры молекулы	Октановые числа исследовательским методом (ОЧИМ)	Содержание в сырье, % об. **(ОЧИМ≈55)**	Содержание в продукте, % об. **(ОЧИМ≈92)**
Нормальные парафиновые у/в		-30 …+60	26	14
Разветвленные парафиновые у/в		55…100	36	28
Пятичленные нафтеновые у/в		75…110	30	2
Шестичленные нафтеновые у/в				
Ароматические у/в		90…145	8 (в том числе бензола – 0,4)	56 (в том числе бензола – 2…4)

ОЧИМ – октановое число исследовательским методом

В соответствии с Техническим регламентом № 609 «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на территории Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ» в России вводится экологический класс Евро-5 с 1 января 2016 года

Ограничивается содержание в составе товарного бензина: 35 и 1 % об. Соответственно.

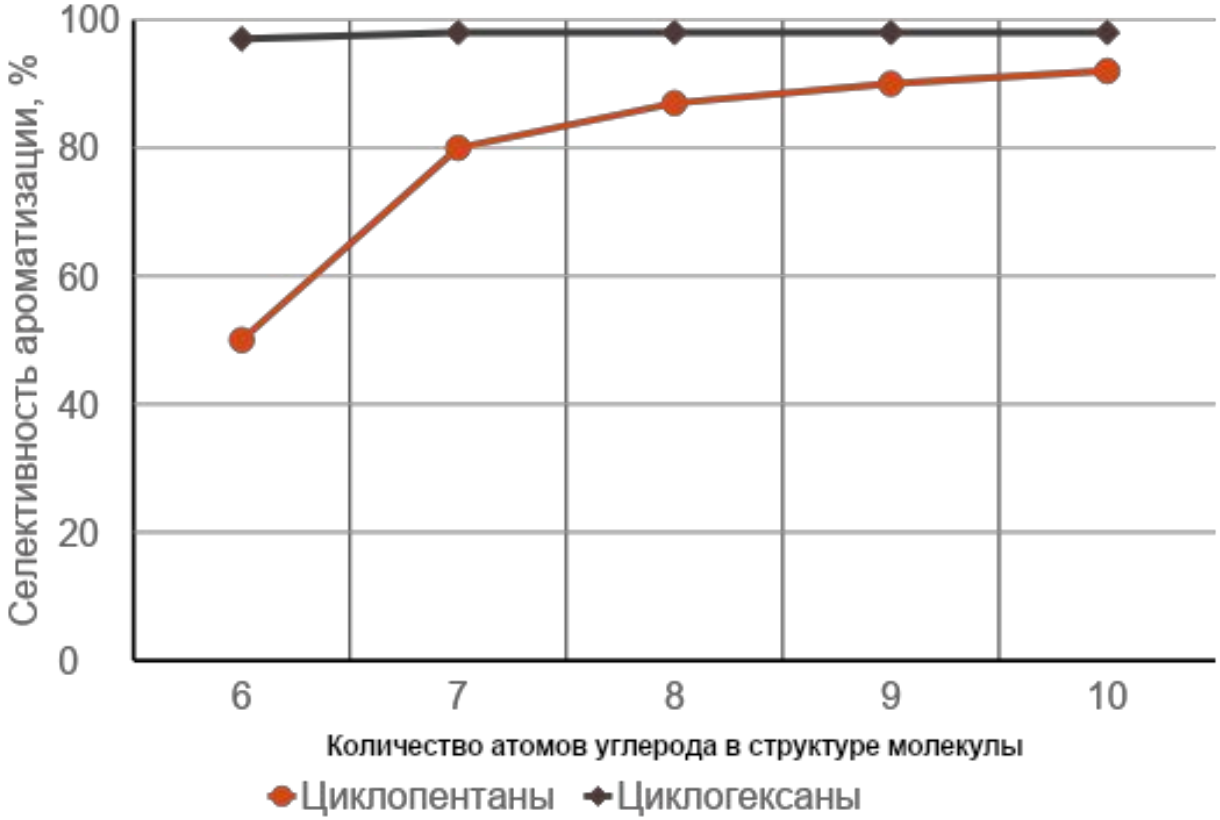
Обоснование причин разделения парафинов на нормальные и разветвленные



Показатель	Сырье	Продукт
Содержание НОРМАЛЬНЫХ ПАРАФИНОВ, % об.	**26**	**14**
Содержание РАЗВЕТВЛЕННЫХ ПАРАФИНОВ, % об.	**36**	**28**
Отношение содержания нормальных и разветвленных парафинов	**0,72**	**0,5**

ОЧИМ – октановое число исследовательским методом

Селективность реакций ароматизации нафтенов*



* Ramage M. Kenneth P. Grazlanl R., Krambeck F. J. Development of Mobil`s kinetic reforming model // ChemlcaI Engineering Science. – 1980. – № 35, – p. 41–48.

Группировка индивидуальных углеводородов

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

Цель работы

- разработать математическое описание расчета октанового числа бензинов каталитического риформинга для математических моделей процесса **с групповой кинетикой**, которая будет способна описывать динамику изменения ОЧ по мере проведения процесса.

Задачи работы:

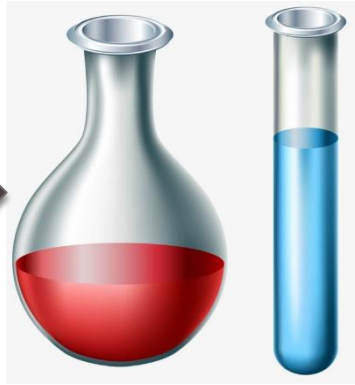
- Создание таблицы данных индивидуальных углеводородов, входящих в состав бензинов, на основе исходных хроматограмм, с такими характеристиками УВ, как группа УВ, количество атомов углерода в структуре молекулы, октановое число исследовательским и моторным методами, для дальнейшего использования при расчете октанового числа по индивидуальному составу
- Определение критериев группировки ИУ
- Написание компьютерного кода для расчета октанового числа бензинов по заданным группировкам
- Разработка математического уравнения, адекватно описывающего октановое число бензина на протяжении всего процесса от исходного сырья до конечных продуктов при различных способах группировки индивидуальных углеводородов

Октановое число

Октановое число (ОЧ) - показатель, который характеризует детонационную стойкость топлива, т.е. способность топлива противостоять самовоспламенению при сжатии.

ОЧ отражает процентное объемное содержание изооктана (2,2,4-триметилпентана) в его смеси с н-гептаном, при котором эта смесь будет эквивалентна по детонационной стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях. Октановое число не является физической величиной и не подчиняется правилу аддитивности. Определяется по ГОСТу на специальных установках с одноцилиндровым двигателем

Бензин АИ-92



Смесь 92% изооктана и 8% н-гептана

Классификация методов определения ОЧ

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА

- ПРЯМЫЕ (измерение детонации и сравнение с эталонами)
  - СТЕНДОВЫЕ ИСПЫТАНИЯ НА ОБРАЗЦОВЫХ ДВИГАТЕЛЯХ
  - ИСПЫТАНИЯ НА ПОЛНОРАЗМЕРНЫХ ДВИГАТЕЛЯХ
- ПОЛУКОСВЕННЫЕ (горение и окисление без детонации)
  - ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОВОГО ЭФФЕКТА РЕАКЦИИ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ
  - ПРОЧИЕ (эффекты горения, гашения и т.п.)
- КОСВЕННЫЕ (горения и окисления не происходит)
  - ОДНОФАКТОРНЫЕ (физические)
  - МНОГОФАКТОРНЫЕ (химические)
  - БИНАРНЫЕ (физико-химические)

Определение октанового числа по данным хроматографии

Определение октанового числа по данным жидкостной хроматографии или газовой предусматривает расчет его по индивидуальному углеводородному составу бензина. Все выделенные из хроматограмм углеводороды делятся на группы. Октановое число, соответствующее каждой группе, установлено предварительными исследованиями. По исследовательскому методу октановое число определяется как функция взвешенной суммы октановых чисел отдельных групп; весами служит объемные доли соответствующих фракций.

* Серебрянский А.Я. Управление установками каталитического крекинга. – М.: Химия,1983.-192 с.

Фрагмент хроматограммы

DHA - Internet Explorer

C:\Users\User\Desktop\статьи\L-35-11_Katalizat_1-01-15.htm

DHA

Итого	15.569	29.426	52.964	1.531	0.316	0.014	99.820

Пики

№	Время, мин	Компонент	Масса, %	Объем, %	Моли, %
1	6.296	этан	0.063	0.142	0.204
2	6.819		0.001	0.002	0.003
3	6.885	пропан	1.355	2.083	2.999
4	8.005	i-бутан	1.779	2.441	2.986
5	8.743	i-бутен	0.008	0.011	0.015
6	8.779	бутен-1	0.002	0.003	0.004
7	9.089	n-бутан	3.130	4.147	5.255
8	9.537	t-бутен-2	0.004	0.006	0.008
9	9.665	2,2-диметилпропан	0.003	0.004	0.004
10	10.205	c-бутен-2	0.003	0.004	0.006
11	12.209	3-метилбутен-1	0.002	0.002	0.003
12	13.621	i-пентан	4.272	5.295	5.777
13	15.217	пентен-1	0.003	0.003	0.004
14	16.025	2-метилбутен-1	0.011	0.013	0.016
15	16.460	n-пентан	2.681	3.270	3.626
16	17.585	t-пентен-2	0.007	0.009	0.010
17	18.569	3,3-диметилбутен-1	0.004	0.005	0.006
18	19.205	2-метилбутен-2	0.024	0.028	0.034
19	21.216	2,2-диметилбутан	0.429	0.508	0.486
20	25.556	циклопентан	0.057	0.058	0.079
21	26.291	2,3-диметилбутан	0.390	0.455	0.442
22	26.773	2,3-диметилбутен-1	0.002	0.002	0.002
23	27.327	2-метилпентан	1.951	2.307	2.209
24	27.862	4-метил-t-пентен-2	0.003	0.004	0.004
25	29.908	3-метилпентан	1.490	1.735	1.687
26	31.177	2-метилпентен-1	0.006	0.006	0.006
27	31.399	гексен-1	0.002	0.002	0.002
28	33.593	n-гексан	1.619	1.885	1.833

Пуск RU 9:07 17.04.2020

Таблица данных индивидуальных углеводородов, входящих в состав бензина

1Наименование	Число атомов углеро	Группа	Ч ИМХро	Ч ММХро	ІМ Крист	ММ Крист
метан	1	Парафины	125,44	102,57	122	102,57
этан	2	Парафины	125,44	102,57	122	102,57
пропан	3	Парафины	125,44	102,57	122	102,57
n-бутан	4	Парафины	113,12	88,9	113	88,9
n-пентан	5	Парафины	30,85	59,71	62	59,71
n-гексан	6	Парафины	19,46	38,23	89	58,26
n-гептан	7	Парафины	15,04	34,38	67	49,56
n-октан	8	Парафины	32,85	45,59	88	49,22
n-нонан	9	Парафины	16,1	34,49	80	34,49
n-декан	10	Парафины	48,49	98,65	90	98,65
n-Ундекан	11	Парафины	48,49	98,65	90	98,65
n-додекан	12	Парафины	48,49	98,65	90	98,65
n-тридекан	13	Парафины	48,49	98,65	90	98,65
n-тетрадекан	14	Парафины	48,49	98,65	90	98,65

Действия программы в Python

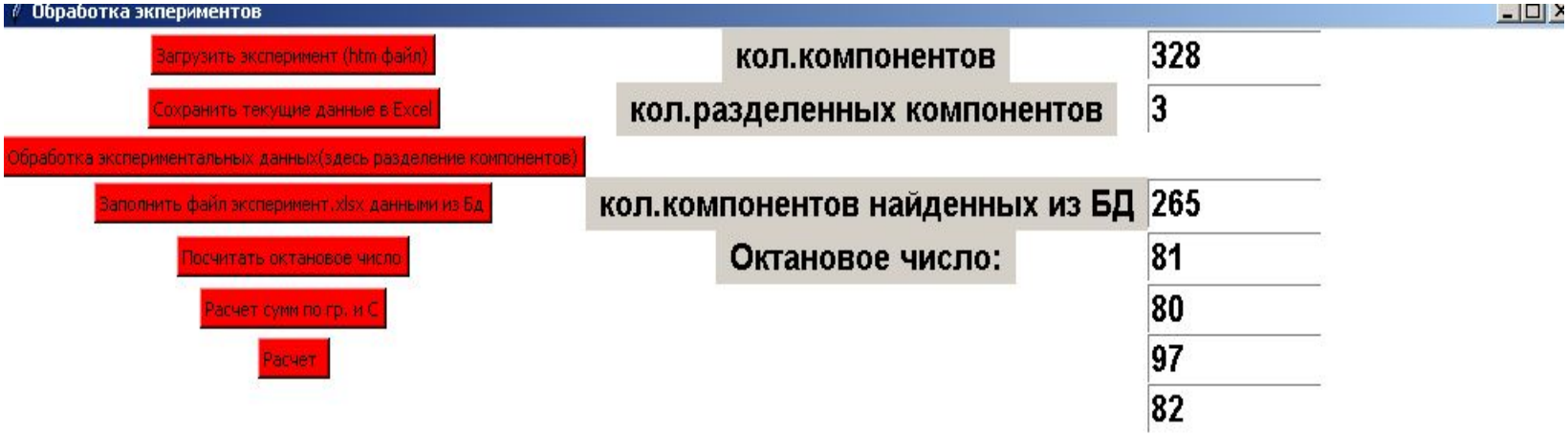
- Преобразование исходного файла хроматограммы html файла в excel
- Добавление к исходной хроматограмме таких столбцов, как «Число атомов углерода»,«Группа», «ОЧИМ», «ОЧММ»
- Разделение компонентов, выходящих одновременно в пике, трудноразделяемые (компоненты, выходящие в одном пике)
- Заполнение хроматограммы данными из базы данных
- Расчет суммы масс.%, объем.%, мол.% по группе УВ, по числу атомов углерода
- Расчет суммы масс.%, объем.%, мол.% по группе УВ и по числу атомов углерода одновременно
- Решение обратной задачи для поиска октановых чисел групп углеводородов

Заполненная данными из базы данных хроматограмма

№	ремя, ми	Компонент	Масса, %	Объем, %	Моли, %	атомов уг	Группа	ОЧ ИМХромод	ММХром	М Кристал	М Кристал5000
1	6,296	этан	0,063	0,142	0,204	2	Парафины	125,44	102,57	122	102,57
2	6,819	0	0,001	0,002	0,003	0	0	0	0	0	0
3	6,885	пропан	1,355	2,083	2,999	3	Парафины	125,44	102,57	122	102,57
4	8,005	i-бутан	1,779	2,441	2,986	4	Изопараф	125,44	102,57	122	102,57
5	8,743	i-бутен	0,008	0,011	0,015	4	Олефины	125,44	102,57	125,44	102,57
6	8,779	бутен-1	0,002	0,003	0,004	4	Олефины	125,44	102,57	122	102,57
7	9,089	n-бутан	3,13	4,147	5,255	4	Парафины	113,12	88,9	113	88,9
8	9,537	t-бутен-2	0,004	0,006	0,008	4	Олефины	215,66	80,34	100	80,34
9	9,665	2,2-диметилпропан	0,003	0,004	0,004	5	Изопараф	215,66	80,34	100	80,34
10	10,205	c-бутен-2	0,003	0,004	0,006	4	Олефины	215,66	80,34	100	80,34
11	12,209	3-метилбутен-1	0,002	0,002	0,003	5	Олефины	215,66	80,34	100	80,34
12	13,621	i-пентан	4,272	5,295	5,777	5	Изопараф	96,25	89,78	98	89,78
13	15,217	пентен-1	0,003	0,003	0,004	5	Олефины	180,32	115,08	118	115,08
14	16,025	2-метилбутен-1	0,011	0,013	0,016	5	Олефины	180,32	115,08	118	115,08
15	16,46	n-пентан	2,681	3,27	3,626	5	Парафины	30,85	59,71	62	59,71
16	17,595	t-пентен-2	0,007	0,009	0,01	5	Олефины	122,76	110,37	89	110,37

Таблица Расчеты

Расчетная среда языка программирования Python




```
SMole=0
for j in range(0, len(newtable2)):
    if ((newtable2['Группа'][j]=='Нафтен 5-ти членный ') & (newtable2['Число атомов угле
        SMassa=SMassa+newtable2['Масса, %'][j]
        SV=SV+newtable2['Объем, %'][j]
        SMole=SMole+newtable2['Моли, %'][j]
        print('Сумма 5-ти членных нафтенов с 15 атомами углерода=',"%.3f" % SMassa, "%.3
#добавляем в эксель
columns = ['Нафтен 5-ти членный с 15 атомами углерода', SMassa, SV,SMole]
for i, value in enumerate(columns, 1):
   ws.cell(row=78, column=i).value = value
##

SMassa=0
SV=0
SMole=0
```

```
370                    NaN  ...
NaN
371                    NaN  ...
NaN
372               O-c10-1   ...
82.23
373              A-c11-15   ...
98.65
374               индан\n   ...
NaN

[375 rows x 7 columns]
335 375
81 80 97 82
331 85
```

Консоль IPython | Журнал истории

Доступ: RW | Конец строки: CRLF | Кодировка: UTF-8 | Строка: 161 | Столбец: 24 | Память: 94 %

Промежуточные результаты расчета

Группа	Масса, %	Объем, %	Моли, %
Парафины	12,489	15,568	17,2
Ароматика	60,044	52,959	53,723
Изопарафины	25,1295	29,0815	26,888
Нафтен 5-ти членный	1,057	1,072	1,038
Нафтен 6-ти членный	0,407	0,404	0,372
Олефины	0,5745	0,6385	0,575
По число атомов углерода			
Число атомов углерода	Масса, %	Объем, %	Моли, %
5	7,06	8,682	9,553
6	7,516	8,37	8,674
7	22,23	22,051	22,658
8	28,206	26,398	25,489
9	19,767	17,835	15,933
10	6,773	5,974	4,863
11	1,4495	1,2585	0,967
12	0,4245	0,3885	0,253
13	0,003	0,003	0,001
14	0,013	0,013	0,006
15	0,003	0,002	0,001

Промежуточные результаты расчета

	A	B	C	D	E
23	21	Число атомов углерода и группа	Масса, %	Объем, %	Моли, %
24	22	Парафины с 5 атомами углерода	0	0	0
25	23	Парафины с 6 атомами углерода	0,028	0,032	0,039
26	24	Парафины с 7 атомами углерода	5,391	5,934	6,339
27	25	Парафины с 8 атомами углерода	7,981	8,535	8,233
28	26	Парафины с 9 атомами углерода	6,505	6,762	5,976
29	27	Парафины с 10 атомами углерода	3,669	3,762	3,038
30	28	Парафины с 11 атомами углерода	0,94	0,951	0,708
31	29	Парафины с 12 атомами углерода	0,123	0,123	0,085
32	30	Парафины с 13 атомами углерода	0,009	0,008	0,005
33	31	Парафины с 14 атомами углерода	0	0	0
34	32	Парафины с 15 атомами углерода	0	0	0
35	33	Изопарафины с 5 атомами углерода	0	0	0
36	34	Изопарафины с 6 атомами углерода	0	0	0
37	35	Изопарафины с 7 атомами углерода	3,4005	3,712	3,9995
38	36	Изопарафины с 8 атомами углерода	8,935	9,497	9,217
39	37	Изопарафины с 9 атомами углерода	11,508	11,928	10,624
40	38	Изопарафины с 10 атомами углерода	6,675	6,703	5,537
41	39	Изопарафины с 11 атомами углерода	1,466	1,471	1,106

- Расчет по индивидуальному составу проводится по правилу аддитивности и находится по формуле:

$$ОЧ_{см} = (ОЧ_i \cdot C_i)$$

где $ОЧ_{см}$ – октановое число бензинов по исследовательскому или моторному методу; C_i – массовая доля i-го компонента, масс.% , $ОЧ_i$ – октановое число индивидуального углеводорода по исследовательскому или моторному методу .

Формулы из литературы, используемые при расчете октанового числа:

- $ИОЧ_{СМ.}$ (МТАЭ) = ИОЧ (МТАЭ)+(100-С)(-113,42·Р+10,13·I+5,75·А-74,62·О)/10^4 *

где С – концентрация октаноповышающей добавки, % мас.,

Р – содержание парафиновых соединений в базовом бензине, % мас.,

I –содержание изопарафиновых соединений в базовом бензине, % мас.,

А –содержание ароматических соединений в базовом, % мас.,

О –содержание олефинов в базовом бензине, % мас.,

ИОЧ (МТАЭ) – октановое число чистого МТЭА,

$ИОЧ_{СМ.}$ (МТАЭ)-октановое число смешения МТЭА по исследовательскому методу.

* Бабкин К.Д. Влияние МТБЭ и МТЭА на свойства реформулированных бензинов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук . -2020

$$ОЧ = \sum z_i \cdot ОЧ_i - bz_A^2$$

где ОЧ – ОЧ группы компонентов,

z_i - массовое содержание группы компонентов;

коэффициент отклонения;

z_A - массовое содержание ароматических углеводородов в смеси *.

$$ОЧ_{смеси} = \sum_i ОЧ_i \cdot C_i + C_{ар} \cdot B_{ар} + C_{ол} \cdot B_{ол}$$

где ОЧ – октановое число смеси,

С i – концентрация углеводородов в смеси,

С ар – концентрация ароматических соединений в смеси,

В ар – отклонение октанового числа смешения,

С ол – концентрация олефинов в смеси,

В ол – отклонение октанового числа смешения **.

*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

** - Кравцов, А.В., Иванчина, Э.Д., Смышляева, Ю.А. Математическое моделирование процесса компаундирования товарных бензинов с учетом реакционной способности компонентов смеси/А.В. Кравцов, Э.Д. Иванчина, Ю.А. Смышляева// Изв. Томского политехнического университета. – 2009. – том 314. - № 3. – С.81- 85.

Выводы работы:

- Составлена таблица данных более трехсот индивидуальных углеводородов, каждый из которых обладает такими характеристиками как, группа углеводорода, количество атомов углерода в структуре молекулы, октановое число по исследовательскому и моторному методам.
- Написан код на языке программирования Python, который заполняет хроматограмму бензина данными из таблицы, рассчитывает массовые, объемные и мольные доли различных групп углеводородов, углеводородов с определенным количеством атомов углерода и одновременно по группе и количеству атомов углерода.

Спасибо за внимание