

Наталья Ивановна ЕГОРОВА¹
Игорь Олегович КОНЮШЕНКО²
Валерий Михайлович НЕМЕЦ³
Сергей Александрович ПЕГАНОВ⁴
Илья Евгеньевич ПОДКОВЫРИН⁵

УДК 543.422

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ И ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
АБСОРБЦИОННОЙ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
В КОНТРОЛЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА
ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВЫХ БЕНЗИНОВ**

¹ кандидат физико-математических наук, кафедра физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России
enat99@mail.ru

² кандидат физико-математических наук, ООО «ОКБ СПЕКТР» (г. Санкт-Петербург)
igorek1980@mail.ru

³ доктор технических наук, Физический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет
nemec_vm@mail.ru

⁴ аспирант, Физический факультет, Санкт-Петербургский государственный университет
peganov.sa@yandex.ru

⁵ инженер-исследователь, ООО «КИРИШИНЕФТЕОРГСИНТЕЗ» (г. Кириши, Ленинградская область)
ilya.podkovyrin@yandex.ru

Цитирование: Егорова Н. И. Об особенностях и эффективности применения абсорбционной оптической спектроскопии в контроле технологического процесса производства высокооктановых бензинов / Н. И. Егорова, И. О. Конюшенко, В. М. Немец, С. А. Пеганов, И. Е. Подковырин // Вестник Тюменского государственного университета. Физико-математическое моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2018. Том 4. № 2. С. 120-135. DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-2-120-135

Аннотация

Цель работы состоит в анализе возможных причин ошибок экспресс-октанометров (в частности, абсорбционно-спектрального) при определении октанового числа высокооктановых бензинов. Проведены молекулярно-абсорбционные спектроскопические исследования объектов, включающих как образцы высокооктановых товарных бензинов, так и смеси их отдельных компонентов. Для обеспечения высокой чувствительности измерений формировали информационный сигнал в виде разностных спектров. Оценки воспроизводимости спектроскопических измерений показали, что ее погрешность варьирует в диапазоне от 1 до 2% отн. Проведены исследования спектров шумов. Оценки результатов измерений проводили с использованием средних спектров. Для установления статистически значимого различия двух средних спектров использовали критерий Стьюдента для многомерных измерений (спектры t -статистик). Исследованы спектры бензинов и смесей их основных технологических компонентов при различных относительных концентрациях. Измеряемые спектры смесей сопоставляли со спектрами товарных бензинов путем формирования разностных спектров. Исследования проводили в среднем ИК-диапазоне спектра, поскольку он для рассматриваемых объектов более информативен. Рассмотрен вопрос о влиянии вариаций состава и относительных концентраций компонентов компаунда на разностные спектры.

В целом исследования, проведенные на достаточно представительном материале (120 объектов и около 800 измеренных спектров), позволяют отметить:

- 1) высокую чувствительность разностных спектров как к колебаниям компонентного состава объектов класса бензинов, так и к концентрационным изменениям отдельных компонентов;
- 2) уровень чувствительности измерений обеспечивает возможность применения метода для оценки возможного отклонения компонентного состава компаунда на технологической линии при сравнении его спектра со спектром образца товарного бензина соответствующей марки;
- 3) чувствительность измерений позволяет отслеживать возможные вариации состава низкооктановой составляющей компаунда, что свидетельствует о том, что причиной наблюдаемой повышенной погрешности измерений октанового числа не может быть недостаточный уровень чувствительности измерений;
- 4) причиной повышенной погрешности измерений октанового числа могут быть неконтролируемые вариации состава низкооктановой составляющей, формирующиеся в процессе компаундирования, что приводит к неадекватности градуировочной характеристики.

Ключевые слова

Оптическая абсорбция, разностный спектр, спектр шума, многомерный аналитический сигнал, октановое число.

DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-2-120-135

Введение

Развитие методов экспресс-контроля детонационных характеристик моторных топлив как одно из направлений повышения энергетической эффективности технологического процесса их производства.

Развитие нефтеперерабатывающей отрасли в целом, в частности, экономия энергоресурсов и минимизация энергозатрат в технологиях производства высокооктановых бензинов тесно связано с развитием существующих и созданием новых аналитических методов исследования нефтепродуктов. Эффективность современных технологий производства высокооктановых бензинов (компаундирование соответствующих технологических компонентов) определяется, прежде всего, возможностями текущего контроля октанового числа (ОЧ) компаундов на технологической линии.

Необходимость текущего контроля связана с тем, что довольно часто определенное значение ОЧ при аттестации компаунда значительно отличается от его расчетного значения. В таких случаях для обеспечения необходимой кондиции полученного компаунда необходимы предварительные текущие определения октанового числа с последующей (при необходимости) корректировкой в ту или иную сторону и дальнейшей проверкой моторным методом. Основные требования к методам текущего контроля включают малое время измерений, чувствительность, производительность, высокую степень автоматизации, соответствующие задаче точностные параметры, низкую стоимость измерений и высокий эксплуатационный ресурс. Важнейшим из требований является возможность текущего контроля ОЧ бензинов на технологической линии, т. е. возможность экспресс-измерений. Наиболее состоятельный в метрологическом плане моторный метод для текущего определения октанового числа по очевидным причинам не подходит (дорогие аппаратура и анализ, его длительность, сложность и, как следствие — существенные энергозатраты [7]). Применение моторного метода (как стандартного) оправдано при выходном-аттестационном определении ОЧ бензина, а также в решении арбитражных задач. Таким образом, необходим регулярный экспрессный контроль ОЧ компаунда, предваряющего аттестационные измерения его значения моторным методом.

К настоящему времени разработаны и используются несколько групп приборов — экспресс-октанометров, удовлетворяющих указанным выше требованиям. Каждая группа октанометров базируется на измерении определенной физической или физико-химической характеристики бензинов, изменение которой в той или иной степени коррелирует с изменением ОЧ бензина. В их число входят диэлектрическая или магнитная проницаемость, химические реакции, время удерживания на хроматограмме, коэффициент поглощения света бензином, скорость распространения ультразвуковых волн в нем и др. Наиболее полно возможности и ограничения существующих в настоящее время экспресс-октанометров различных групп рассмотрены авторами работы [7].

Одной из наиболее известных и широко используемых является группа октанометров, основанных на абсорбционно-спектральных измерениях в ИК

диапазоне. Практически во всех случаях используется ближняя область инфракрасного диапазона [1-6, 9-11].

Схемы октанометров различных групп практически одни и те же, независимо от природы информационного сигнала, и включают непосредственно датчик, формирующий данный сигнал той или иной природы и блок обработки, преобразующий его в значение ОЧ.

Метрологическое обеспечение работы октанометров (установление связи значения информационного сигнала бензина со значением его ОЧ) осуществляется путем построения калибровочной характеристики по образцам товарных бензинов, аттестованных моторным методом.

Проблема применения октанометров состоит в том, что независимо от природы информационного сигнала, нередко случаи, когда результат аттестации компаунда моторным методом значимо для технологии отличается от расчетного значения ОЧ бензина, несмотря на проведенное предварительное определение и его корректировку. Последствия такой ситуации очевидны.

Серьезность проблемы явилась основанием исследований возможных причин ее формирования. Основные направления и результаты исследований рассмотрены в [7]. Базировались они на не вполне обоснованном утверждении, что проблема формируется на этапе физических измерений. При этом в качестве главного фактора, ответственного за их формирование, рассматривалась недостаточно высокая чувствительность и селективность измерений. Для улучшения этих характеристик использовались различные приемы, в том числе и такой, как создание комплексных средств измерений, включающих в едином блоке несколько измерительных устройств с информационными сигналами различной физической природы. Главным итогом такого рода исследований и разработок явилось отсутствие значимого позитивного результата.

В связи с этим, *цель* предлагаемой работы состоит в исследовании возможных причин (в частности, уровня чувствительности и селективности) наблюдаемых расхождений при использовании оптических абсорбционно-спектральных октанометров. Исследования проведены с помощью Фурье-спектрометра в среднем ИК-диапазоне. Непосредственно исследовано влияние вариаций условий технологического процесса и, прежде всего, состава и концентраций его компонентов.

Теория

Решение поставленной задачи основано на сопоставлении разностных спектров исследуемых объектов с соответствующими спектрами шумов в сочетании с многомерными измерениями аналитического сигнала. Разностный спектр — это разность средних спектров исследуемого компаунда $f_K^{cp}(k)$ и товарного бензина $f_{TB}^{cp}(k)$, условно принятого в качестве стандартного. Определяются средние спектры следующим образом:

$$f_K^{cp}(k) = \frac{1}{n_K} \sum f_K^i(k) \quad \text{и} \quad f_{TB}^{cp}(k) = \frac{1}{n_{TB}} \sum f_{TB}^i(k), \quad (1)$$

где $f_K^i(k)$ и $f_{ТБ}^i(k)$ — единичные спектры, n_K и $n_{ТБ}$ — число зарегистрированных спектров соответственно для исследуемого и стандартного бензинов, а k — волновое число. Тогда разностный спектр $\Delta(k)$ двух средних спектров определяется в виде разности:

$$\Delta(k) = |f_K^{cp}(k) - f_{ТБ}^{cp}(k)|. \quad (2)$$

Для установления статистической значимости различия двух средних спектров используется критерий Стьюдента. Для этого вычисляется t — статистика $t(k)$ с $n_K + n_{ТБ} - 2$ степенями свободы для каждого волнового числа:

$$t(k) = \frac{f_K^{cp}(k) - f_{ТБ}^{cp}(k)}{s(k) \sqrt{\frac{1}{n_K} + \frac{1}{n_{ТБ}}}}, \quad (3)$$

здесь $s^2(k)$ — спектр оценки дисперсии измеренных значений оптической плотности при разных волновых числах:

$$s^2(k) = \frac{\sum (f_K^i(k) - f_K^{cp}(k))^2 + \sum (f_{ТБ}^i(k) - f_{ТБ}^{cp}(k))^2}{n_K + n_{ТБ} - 2}. \quad (4)$$

В предположении нормальности случайного разброса спектров одного объекта и выбора нуль-гипотезы, предполагающей равенство средних спектров разных объектов, значения величины $t(k)$ будут иметь распределение Стьюдента с $\nu = n_K + n_{ТБ} - 2$ степенями свободы. Тогда задается доверительная вероятность $p_{\text{дов}}$ на уровне, например, 95%, и вычисляются границы доверительного интервала $\pm t_{\text{дов},\nu}(k)$, по таблицам [8] или с помощью подходящей функции из математического пакета MATLAB. В указанных выше предположениях это определяет тот факт, что обусловленная случайностью выборки вероятность наблюдения некоторого значения разности средних спектров, выходящего за пределы доверительного интервала

$$-t_{\text{дов},\nu} s(k) \sqrt{\frac{1}{n_K} + \frac{1}{n_{ТБ}}} < \Delta(k) < t_{\text{дов},\nu} s(k) \sqrt{\frac{1}{n_K} + \frac{1}{n_{ТБ}}}, \quad (5)$$

составляет 5%. Такое отклонение признается статистически значимым, а нуль-гипотеза считается неверной, т. е. различие средних спектров существенно и не обусловлено игрой случая при формировании двух данных выборок.

Данный подход позволяет, например, устанавливать соответствие исследуемого компаунда образцу товарного бензина той или иной марки. Помехой могут быть того или иного происхождения вариации компонентного состава компаундов.

Эксперимент

1. Исследуемые объекты

Исследовали 20 партий, включающих 120 объектов, принадлежащих классу бензинов, приготовленных на Киришском (Ленинградская область) нефтепере-

рабатывающем заводе (КИНЕФ), в том числе 26 объектов — товарные бензины (в дальнейшем ТБ), и 76 объектов — специально приготовленных в лаборатории КИНЕФ смесей товарного бензина и дозированных количеств одного или нескольких технологических компонентов (ароматические углеводороды — УВ; легкая нефтя — ЛН; метил-трет-бутиловый эфир — МТБЭ; безбензолный катализат — БК; изопентан — ИЗП). Все объекты, исключая время подготовки и проведения измерений, содержались при температуре 0...2°С. Измерения проводились при температуре $19 \pm 1^\circ\text{C}$.

2. Приборная база

Исследования в среднем ИК-диапазоне проводили на Фурье-спектрометре Nicolet 6 700, фирма Thermo Scientific. Прибор снабжен детектором DTGS, работающим без охлаждения. Возможна запись спектров в диапазоне 7 000-400 cm^{-1} . Для работы в средней ИК области использовали светоделитель из КВг. Прибор позволяет снимать спектры с разрешением до 0,2 cm^{-1} . Шаг измерений может быть установлен в 2 точки внутри установленного разрешения. Точность по волновому числу — не более 0,01 cm^{-1} . Число повторений записи спектра обеспечивает возможность пренебречь спектроскопической составляющей погрешности измерений.

3. Выбор оптимальной толщины поглощающего слоя

Решение этого вопроса необходимо для обеспечения максимально возможного линейного динамического диапазона при измерении информационного сигнала абсорбции света исследуемыми бензинами и компаундами. С этой целью провели предварительные исследования возможностей использования слоев различной толщины, применяя для этого различной толщины кюветы с исследуемыми объектами.

В исследованиях были использованы кюветы с окнами из КВг. Оптический слой варьировали в диапазоне от 20 мкм до 1 мм. При этом для каждого объекта использован индивидуальный шприц. После каждого измерения кювету промывали ацетоном и высушивали. Все измерения проводили при комнатной контролируемой температуре. В случае повышенной влажности спектрометр прокачивался осушенным воздухом с помощью генератора сухого воздуха Lab Gas Generator.

Измерения показали, что к оптимальным можно отнести кюветы толщиной 72 и 180 мкм, поскольку в этих условиях, с одной стороны, нет «зашкаливающих» молекулярных полос, а с другой стороны, спектр в целом интенсивен.

4. Предварительная обработка спектров

В состав земной атмосферы, помимо прочего, входят пары воды и углекислый газ. Эти два вещества имеют заметный колебательно-вращательный спектр в средней ИК области. Так, у CO_2 наблюдается спектр 2 250-2 400 cm^{-1} и 630-720 cm^{-1} , а у паров воды 3 400-4 000 cm^{-1} и 1 300-2 000 cm^{-1} . Особенно влияет на дальнейшую обработку используемых спектров «водная» область 1 300-2 000 cm^{-1} . Чтобы минимизировать влияние этих спектров, прибор продували осушенным воздухом,

добиваясь значительного уменьшения содержания паров воды и CO_2 и плавного изменения их значительно уменьшенных концентраций.

В целом схема предварительной обработки спектров состояла в следующем: после предварительной продувки, снимали спектр пропускания пустого кюветного отделения S_0' , потом ставили кювету с образцом и проводили серию измерений $S_{1...n}$, затем кювету снимали и снова регистрировали спектр S_0'' . Для получения оптической плотности брали логарифмы отношений $f_1 = \log(S_0'/S_1)$ и $f_2 = \log(S_0''/S_1)$. Формировали суммарный спектр $f = \alpha f_1 + (1 - \alpha) f_2$ и подбором линейного коэффициента α достигали видимого минимума размаха пиков. При такой операции спектр вещества не меняется, а спектр воды нивелируется.

Обсуждение эксперимента

1. Выбор спектрального диапазона

Основными факторами, ответственными за эффективность измерений (точные характеристики, чувствительность), являются интенсивность поглощения света бензином и разрешение молекулярного спектра абсорбции. Применяемая в существующих разработках ближняя ИК-область спектра не соответствует оптимальным условиям, поскольку поглощение бензинов в этой области довольно слабое [1]. Существенно более сильное поглощение бензинов имеет место в среднем ИК-диапазоне спектра. Однако до последнего времени абсорбционные спектрометры, работающие в этом диапазоне длин волн, были не всегда доступны, в связи с чем и применялся ближний ИК-диапазон. В настоящее время ситуация со спектрометрами, позволяющими проводить измерения в среднем ИК-диапазоне, существенно улучшилась, поэтому в рассматриваемой работе применен для спектроскопических измерений средний ИК-диапазон, где молекулярный спектр имеет хороший уровень разрешения.

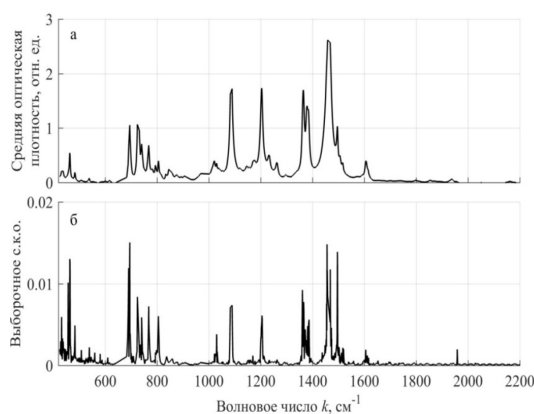


Рис. 1. Воспроизводимость спектров товарного бензина в среднем ИК-диапазоне: а — средний спектр оптической плотности бензина, б — его среднее квадратичное отклонение

Fig. 1. Reproducibility of the spectra of commercial gasoline in the middle IR range: a — the average spectrum of the optical density of gasoline, b — its standard deviation

2. Оценка воспроизводимости спектров поглощения бензинов

Сходимость (спектроскопическая воспроизводимость) составляет доли относительного процента. Оценку влияния пробоотбора на воспроизводимость измерений многомерного абсорбционного спектрального информационного сигнала проводили путем построения отклонения единичного спектра от среднего, полученного по пяти пробам исследуемого товарного бензина или компаунда. Построение проводили в координатах «волновое число — оптическая плотность». Пример такой оценки приведен на рис. 1. Как видно, случайное относительное рассеяние значений оптической плотности не превышает 0,01.

3. Разностные спектры. Чувствительность разностных спектров

Формирование разностного спектра осуществляли путем вычитания спектра объекта, принятого за стандартный (например, товарный бензин), из спектра исследуемого объекта (например, смесь товарного бензина с той или иной добавкой, влияющей на его октановое число). На рис. 2 приведены примеры разностных спектров ТБ и ТБ с добавками различных технологических компонентов (МТБЭ, изопентан, безбензольный катализат, изомеризат). Как следует из рисунка, во всех случаях разностные спектры уверенно регистрируются. Во всех разностных спектрах наблюдается весьма высокая специфичность.

Чувствительность разностных спектров определяется минимальным изменением состава исследуемого бензина, при котором еще формируется уверенно измеряемая разность его исходного спектра и спектра с измененной концентрацией того или иного компонента.

В общем случае чувствительность разностных спектров зависит как от естественных свойств исследуемых систем, так и от диапазона спектра, используемого в качестве аналитического.

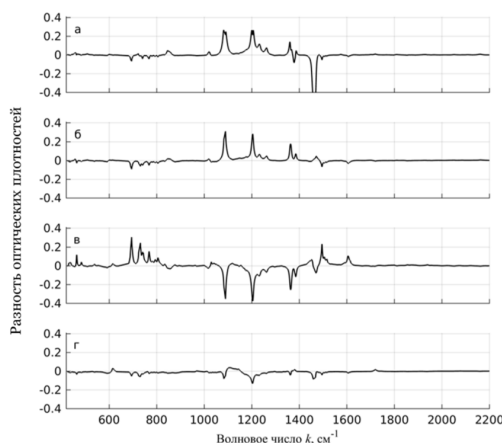


Рис. 2. Разностные спектры объектов, включающих: а — 95,3% ТБ и 4,7% МТБЭ; б — 89,8% ТБ, 6,8% ИЗМ и 3,4% МТБЭ; в — 77,5% ТБ и 22,5% БК; г — 95,1% ТБ и 4,9% ИЗП

Fig. 2. Fig. 2. Difference spectra of objects, including а — 95.3% gasoline and 4.7% MTBE; б — 89.8% gasoline, 6.8% LN, and 3.4% f MTBE; в — 77.5% gasoline and 22.5% BC; г — 95.1% gasoline and 4.9% ISP

Наиболее информативным представляется сопоставление разностных спектров спектрами t -статистики, определяемой по (3) с использованием логарифмической шкалы по оси оптической плотности, как это показано на рис. 3. На нем представлены отношения разностных спектров к соответствующим спектрам выборочной дисперсии для тех же смесей, для которых приведены разностные спектры на рис. 2. При этом приведены значения t -статистики во всех случаях для разных волновых чисел при нуль-гипотезе, предполагающей равенство средних спектров двух объектов при 95-процентной границе (жирная прямая линия, параллельная оси абсцисс) доверительного интервала. Значения, расположенные выше указанной границы, являются статистически значимыми.

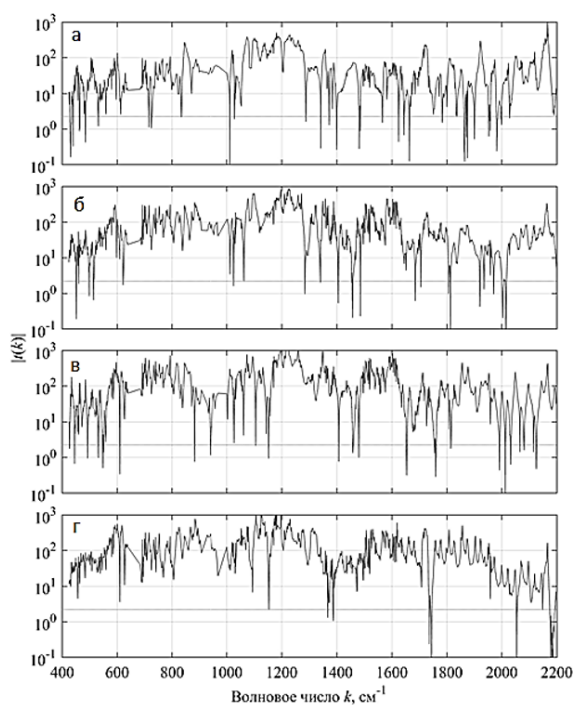


Рис. 3. Спектр значений t -статистики (—) при нуль-гипотезе, предполагающей равенство средних спектров двух объектов и граница (-) 95%-го доверительного интервала. Значения выше границы являются статистически значимыми. Сравнимые спектры проб товарного бензина и смесей те же, что и на рис. 2 в случаях а, б, в, г

Fig. 3. The spectrum of values of t -statistics (—) under the null hypothesis, assuming the equality of the average spectra of two objects and the boundary of the (-) 95% confidence interval; the values above the boundary are statistically significant. Comparable spectra of commercial gasoline and mixtures are the same as in Fig. 2a-г

Как видно, в этом случае «работают» все элементы аналитического диапазона спектра (в отличие от того, как это показано на рис. 2). Это в совокупности с использованием единой логарифмической шкалы позволяет проводить более детальное сопоставительное рассмотрение спектров.

Очевидно, что при использовании разностных спектров для классификации объектов вероятность ошибки получения правильного ответа также может быть функцией волнового числа. Иллюстрацией этого факта может служить рис. 4, где приведены расчетные вероятности ошибки парной классификации систем «исходный бензин — технологические компоненты (и их смеси)». В связи с этим при оценке вероятности ошибки при классификации объектов необходимо правильно выбрать волновое число, при котором значение вероятности будет наименьшим. Из рисунка следует, что для рассмотренных объектов спектры вероятности ошибки их классификации существенных отличий не имеют.

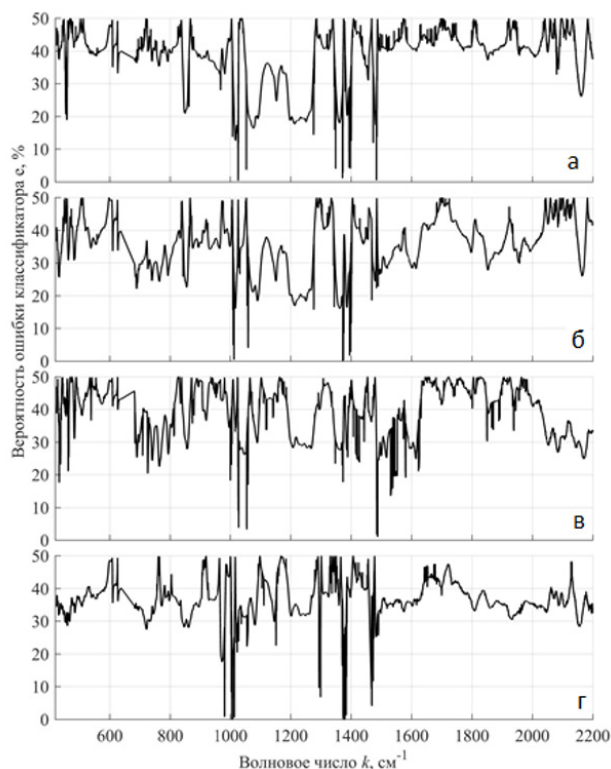


Рис. 4. Вероятность ошибки парной классификации ТБ и его смесей с различными технологическими компонентами: а — 95,3% ТБ и 4,7% МТБЭ; б — 89,8% ТБ, 6,8% ЛН и 3,4% МТБЭ; в — 77,5% ТБ и 22,5% БК; г — 95,1% ТБ и 4,9% ИЗП

Fig. 4. The probability of an error in the pair classification of gasoline and its mixtures with different technological components: а — 95.3% gasoline and 4.7% MTBE; б — 89.8% gasoline, 6.8% LN and 3.4% MTBE; в — 77.5% gasoline and 22.5 % BC; г — 95.1% gasoline and 4.9% ISP

4. Спектр шумов и чувствительность измерений

Для количественной оценки предельных возможностей спектроскопических измерений необходимо учитывать спектр шума спектрометра, который регистрировали следующим образом. Отбирали в разные дни три образца бензина

на технологической линии в качестве исследуемых. От одного образца отбирали три пробы и для каждой из них регистрировали спектры. По зарегистрированным трем спектрам формировали три разностных спектра, которые и являются спектрами шумов. По полученным трем спектрам шумов формировали средний шумовой спектр. Аналогичную процедуру проводили и для других двух образцов. Таким образом, формировали три средних шумовых спектра для трех образцов. На рис. 5 представлены (1а и 1б) средние спектры двух образцов товарного бензина, отобранные в разные дни.

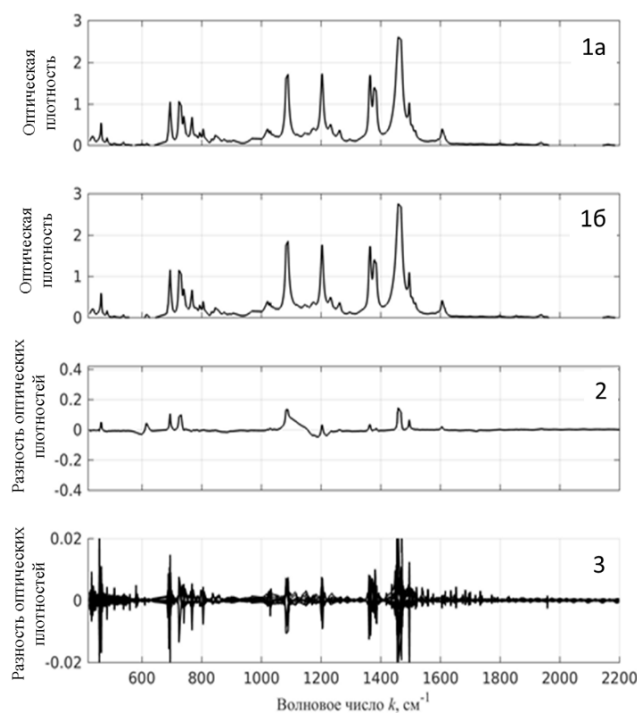


Рис. 5. Спектры: 1а — средний спектр объекта ТБ (дата отбора: 02.11.2016); 1б — средний спектр объектов ТБ (дата отбора: 08.11.2016); 2 — их разностный спектр; 3 — спектр шумов при регистрации спектров 1а и 2б

Fig. 5. Spectra: 1а — average spectrum of gasoline (selection date: 2 Nov 2016.), 1б — average spectrum of gasoline (selection date: 8 Nov 2016.); 2 — their difference spectrum; 3 — spectrum of noise in the recording of spectra 1а and 1б

В этом случае два образца бензина одной и той же марки можно принять за разные объекты. Соответственно 2 и 3 — их разностный и шумовой спектры. Как видно, разностный сигнал в этом случае заметно меньше интенсивностей первичных спектров, но примерно в десять раз превышает уровень шума, что говорит о значительном запасе по чувствительности измерений. Аналогичные результаты получены и в случаях измерений в варьируемых по составу смесях бензиновых компонентов. Оценить уровень чувствительности можно с помощью t -статистики, рассчитав ее минимальное значение для условия, когда разность

средних спектров равна $2S$ (95%-ая граница доверительной вероятности). Расчет показывает, минимальное значение t -статистики равно 2,4. Сопоставляя эту цифру и реальные значения t -статистики на рис.4, можно убедиться в довольно большом запасе методики измерений по чувствительности.

Получена зависимость изменения ΔD разностной оптической плотности для всех предоставленных смесей от изменения доли МТБЭ. Эксперимент показал, что вариации качественного и количественного состава смесей не влияют на характер зависимости $\Delta D = f(\Delta C_{\text{МТБЭ}})$. Наблюдаемый при этом разброс значений оптической плотности разностных спектров, существенно превышающий методическую случайную погрешность измерений, может быть связан, во-первых, с влиянием относительной концентрации компонентов бензина на значение изменения оптической плотности. Во-вторых, со случайной вариацией состава компаунда, отбираемого в разное время на технологической линии.

Заключение

В целом исследования, проведенные на достаточно представительном материале (120 объектов и около 800 измеренных спектров), позволяют отметить:

а) более высокую информативность спектров бензинов в среднем ИК-диапазоне, нежели в ближнем;

б) высокую чувствительность разностных спектров как к колебаниям компонентного состава объектов класса бензинов, так и к концентрационным изменениям отдельных компонентов;

в) уровень чувствительности обеспечивает практическую возможность применения метода для оценки возможного отклонения компонентного состава компаунда на технологической линии при сравнении его спектра со спектром образца товарного бензина соответствующей марки;

г) чувствительность измерений позволяет отслеживать возможные вариации состава низкооктановой составляющей компаунда, что свидетельствует о том, что причиной наблюдаемой повышенной погрешности измерений октанового числа не может быть недостаточный уровень чувствительности измерений;

д) причиной проявления повышенной погрешности измерений октанового числа могут быть неконтролируемые вариации состава низкооктановой составляющей, формирующиеся в процессе компаундирования, что приводит к неадекватности градуировочной характеристики.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Геомодель».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берцев В. В. О возможности применения метода главных компонент в аналитической абсорбционной спектроскопии / В. В. Берцев, В. Б. Борисов, В. М. Немец, Д. С. Скворцов, А. А. Соловьев // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68. № 12. С. 12-16.

2. Борисов В. Б. Возможности применения многомерного статического анализа спектров в лазерно-флуоресцентном исследовании смесей органических соединений / В. Б. Борисов, В. М. Немец, М. Н. Полянский, А. А. Соловьев // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 2. С. 151-156.
3. Борисов В. Б. О возможности применения возбуждаемой лазером флуоресценции с временным разрешением для аналитического исследования близких по составу сложных смесей углеводорода / В. Б. Борисов, И. А. Вержбицкий, И. О. Конюшенко, А. М. Киселев, В. М. Немец // Труды 7-го Петербургского международного форума ТЭК. Санкт-Петербург, 2007. С. 214-217.
4. Власова И. В. Методология спектрофотометрического анализа смесей органических соединений. Проблема неаддитивности светопоглощения / И. В. Власова, В. И. Вершинин, Т. Г. Цюпка // Журнал аналитической химии. 2011. Т. 66. № 1. С. 25-73.
5. Власова И. В. Хемометрические алгоритмы в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей органических веществ / И. В. Власова, В. И. Вершинин, А. С. Шелпакова // Вестник ОмГУ. 2010. № 2. С. 14-24.
6. Королёв В. Н. Метод определения детонационных характеристик нефтепродуктов на основе регрессионного анализа спектров поглощения в ближнем инфракрасном диапазоне / В. Н. Королёв, А. В. Маругин, В. Б. Цареградский // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. Вып. 9. С. 83-88.
7. Мачулин Л. В. Сравнительная характеристика прямых и косвенных методов определения октанового числа / Л. В. Мачулин // Газовая промышленность. 2014. № 9. С. 100-105.
8. Худсон Д. Статистика для физиков. Лекции по теории вероятностей и элементарной статистике. Второе доп. издание / Д. Худсон, пер. В. Ф. Грушина. М.: МИР, 1970. 296 с.
9. Balabin R. M. Gasoline classification using near infrared (NIR) spectroscopy data: Comparison of multivariate techniques / R. M. Balabin, R. M. Safieva, E. J. Lomakina // Anal. Chim. Acta. 2010. Vol. 671. No 1-2. Pp. 27-35.
10. Kelli J. J. Nondestructive analytical procedure for simultaneous estimation of the major classes of hydrocarbon constituents of finished gasolines / J. J. Kelli, J. B. Callis // Anal. Chem. 1990. Vol. 62. No 4. Pp. 1444-1451.
11. Kelli J. J. Prediction of gasoline octane numbers from near-infrared spectral features in the range 660-1215 nm / J. J. Kelli, C. H. Berlow, T. M. Jinguji, J. B. Callis // Anal. Chem. 1989. Vol. 61. № 4. Pp. 313-320.

Natalia I. EGOROVA¹
Igor O. KONYUSHENKO²
Valeriy M. NEMETS³
Sergey A. PEGANOV⁴
Ilya E. PODKOVYRYN⁵

UDC 543.422

**FEATURES AND EFFICIENCY OF THE APPLICATION OF
ABSORPTION STELLAR SPECTROSCOPY IN THE MONITORING
OF THE TECHNOLOGICAL PROCESS OF PRODUCTION
OF HIGH-OCTANE GASOLINES**

¹ Cand. Sci. (Phys.-Math.), Saint-Petersburg University
of State Fire Service of EMERCOM of Russia
enat99@yandex.ru

² Cand. Sci. (Phys.-Math.), OKB Spectr (Saint Petersburg)
igorek1980@mail.ru

³ Dr. Sci. (Tech.), St. Petersburg State University
nemec_vm@mail.ru

⁴ Postgraduate Student, St. Petersburg State University
peganov.sa@yandex.ru

⁵ Engineer, Kirishineftorgsintez (Kirishi, Leningrad Region)
ilya.podkovyrin@yandex.ru

Abstract

The energy efficiency of the motor fuels production technological process and gasoline in particular, as well as the safety of various options for their implementation, directly depends on how informative the methods for controlling the detonation characteristics

Citation: Egorova N. I., Konyushenko I. O., Nemets V.M., Peganov S. A., Podkovyrin I. E. 2018. "Features and Efficiency of the Application of Absorption Stellar Spectroscopy in the Monitoring of the Technological Process of Production of High-Octane Gasolines". Tyumen State University Herald. Physical and Mathematical Modeling. Oil, Gas, Energy, vol. 4, no 2, pp. 120-135.

DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-2-120-135

(octane number) of these objects are. This fully applies to the method of absorption optical spectroscopy, widely known and used for the indicated purposes.

A common drawback of the currently used measurement techniques (express-octanometers) in the monitoring of the octane number is the occasionally and disorderly formed high error in its determination which is incompatible with the requirements of technology. The presence of such errors reduces the information content of the measurements and, consequently, the energy efficiency of the technological process.

The current positions of researchers and developers of measurement systems and techniques of definition of gasolines octane number on this problem are reduced mainly to insufficiently high sensitivity and selectivity of the measuring instruments used.

This article studies the validity degree assessment of this position in the matter of using the absorption-spectral method with measurement of the information signal in the middle IR range for determining the octane number were done.

The authors experimentally show that there is a large reserve in terms of the value of the information signal (optical density), both in sensitivity and selectivity, and, consequently, in the unreasonableness of the above-stated position.

In addition, the article demonstrates that the observed errors may be related to the inadequate of the calibration characteristic of express octanometers.

Keywords

Optical absorption, difference spectrum, noise spectrum, multidimensional analytical signal, octane number.

DOI: 10.21684/2411-7978-2018-4-2-120-135

REFERENCES

1. Bertsev V. V., Borisov V. B., Nemets V. M., Skvortsov D. S., Solovev V. A. 2002. "O vozmozhnosti primeneniya metoda glavnnykh komponent v analiticheskoy absorbtionnoy spektroskopii" [The Possibility of Application of the Main Components in Analytical Absorption Spectroscopy]. *Industrial laboratory. Diagnostics of materials*, vol. 68, no 12, pp. 12-16.
2. Borisov V. B., Nemets V. M., Polyanskiy M. N., Solovev A. A. 2000. "Vozmozhnosti primeneniya mnogomernogo staticheskogo analiza spektrov v lazerno-fluorestsentnom issledovanii smesey organicheskikh soyedineniy" [Abilities of Application of Multidimensional Static Analysis of Spectra in a Laser-Fluorescent Study of Mixtures of Organic Compounds]. *Analytics and Control*, vol. 4, no 2, pp. 151-156.
3. Borisov V. B., Verzhbitsky I. A., Konyushenko I. O., Kiselev A. M., Nemets V. M. 2007. "O vozmozhnosti primeneniya vzbuzhdayemogo lazera fluorestsentsii s vremennym razresheniyem dlya analiticheskogo issledovaniya blizkikh po sostavu slozhnykh smesi uglevodorod" [Abilities of Laser-Excited Fluorescence with a Time Resolution for an Analytical Study of Close in Composition Complex Hydrocarbon Mixtures]. *Proceedings of the 7th St. Petersburg International Energy Forum*, pp. 214-217.

4. Vlasova I. V., Vershinin V. I., Cjupko T. G. 2011. "Metodologiya spektrofotometricheskogo analiza smesey organicheskikh soedineniy. Problema neadditivnosti svetopogloscheniya" [Methodology of Spectrophotometric Analysis of Organic Compounds Mixtures. Problem of Nonadditivity of Light Absorption]. *Journal of Analytical Chemistry*, vol. 66, no 1, pp. 25–33.
5. Vlasova I. V., Vershinin V. I., Shelpakova A. S. 2010. "Hemometricheskie algoritmyi v spektrofotometricheskom analize nerazdelennykh smesey organicheskikh veschestv" [Chemometrical Algorithms in Spectrophotometric Analysis of Organic Matters Nonseparated Mixtures]. *Herald of Omsk University*, no 2, pp. 14-24.
6. Korolev V. N.; Marugin A. V.; Tsaregradskii V. B. 2000. "Estimation of the Petroleum Product Knock Rating by Regression Analysis of Near-Infrared Absorption Spectra". *Technical Physics*, vol. 45, no 9, pp. 1177-1181.
7. Machulin L. V. 2014. "Sravnitel'naya kharakteristika pryamykh i losvennykh metodov opredeleniya oktanovogo chisla" [Comparative Analysis of Direct and Indirect Methods for the Determination of the Octane Number]. *Oil Industry*, no 9, pp. 100-105.
8. Hudson D. J. 1964. *Statistics. Lectures on Elementary Statistics and Probability*. Geneva.
9. Balabin R. M., Safieva R. M., Lomakina E. J. 2010. "Gasoline classification using near infrared (NIR) Spectroscopy Data: Comparison of Multivariate Techniques". *Analytica Chimica Acta*, vol. 671, no 1-2, pp. 27-35.
10. Kelli J. J., Callis J. B. 1990. "Nondestructive Analytical Procedure for Simultaneous Estimation of the Major Classes of Hydrocarbon Constituents of Finished Gasolines". *Analytical Chemistry*, vol. 62, no 4, pp. 1444-1451.
11. Kelli J. J., Berlow C. H., Jinguji T. M., Callis J. B. 1989. "Prediction of Gasoline Octane Numbers from Near-Infrared Spectral Features in the Range 660-1215 nm". *Analytical Chemistry*, vol. 61, no 4, pp. 313-320.