

685

汽油调合的辛烷值（RON）估算方法综述

张祥东，钱 锋

（华东理工大学自动化研究所，上海 200237）

E-mail: zxd414@126.com

摘要：本文就汽油调合过程的非线性现象及其原因进行了简单的介绍和分析，然后就调合汽油辛烷值模型的研究状况及其发展过程，对早期的和近期的非线性模型进行了深入的介绍和分析。另外，智能的辛烷值建模方法在估算 RON 中的应用也是近年来的研究方向。

关键词：汽油调合，辛烷值，混合规则（估算模型）

A Summarization of Estimating Methods for Caculating the Octane Numbers of Blending Gasoline Components

Zhang Xiangdong, Qian Feng

(Insitute of Automation, East China University of Science and Technoledge, Shanghai 200237)

E-mail: zxd414@126.com

Abstract: In this paper, the non-line phenomenon and essence of gasoline blending process are introduced, varies of current research development of gasoline blending models are summrized, including the models of the early time and in the near future. Besides, a kind of intelligent method of modeling for caculating the blending octane numbers of blending gasoline components which is proposed is widely used in current time and the near future.

Key words: gasoline blending, octane numbers, blending model ect.

1 汽油调合辛烷值非线性及原因

调合是把两种或更多种物料混合产生一种新物料的过程。对于像汽油这样的石油炼制产品来说，作为调合组分的物料自身就是一个复杂的碳氢化合物（大部分）的混合物，所包含的组分在性质上变化很大。

调合成的产品必须满足一定的指标，因此如果事先估计出各调合组分在最终产品呈现的某些性质是十分必要的。如果不能做出这样的估计，光靠试差的方法，则已经被证明既费时间又费原料。问题的复杂性还在于，对于满足一个特定指标的需要，可能就存在无限（至少是非常大的）数量的调合组分，况且，通常需要满足的指标还不是一个，而是好几个。

成品汽油辛烷值与组分油质量组成、组分油的辛烷值之间并不是简单的叠加关系，原因是在调合过程中组分油之间在着调合效应。成品油的辛烷值是组分油质量组成、组分油辛烷值的较为复杂的函数。当某种基础组分油（即主要组分）与另一种组分油相调合时，调合辛烷值大于基础组分的辛烷值时，我们称其为正效应，反之为负效应。产生调合效应一般与单体烃的调合时辛烷值基本表现为线性叠加。芳烃和烯烃的敏感度较高，在调合时的表现较为复杂。在汽油的调合过程中应注意组分油调合的正效应，避免负效应。为了估算和预测油品调合后的辛烷值，研究人员提出了不少混合规则和估

算方法，详细如下面阐述。

2 汽油调合辛烷值混合规则发展

2.1 早期的汽油调合的辛烷值混合规则

汽油辛烷值混合规则研究最早可追溯到 1955 年 Schoen 和 Mrstik 开发的二组分图形关联，1958 年 Scott 等在总结烃类辛烷值数据规律基础上得到非线性模型以及 1962 年 Brown 等对此的修正。1959 年 Stewart 在此基础上开发了多组分调合模型，此模型可以用于多组分油的调合[2]。

典型的线性辛烷值混合规则是 Nelson 的线性组合模型，公式如下：

$$RON \times V = \sum_{i=1}^n RON_i \times V_i$$

其中，V—调合汽油的总量；

RON—调合汽油要求的辛烷值；

RON_i, V_i —调合组分 i 的辛烷值,数量；

1959 年, Ethyl 公司的 Hesly 等提出了一个估算多元汽油的辛烷值方程——双关联方法，是一组使用调合汽油中每个组分的研究法辛烷值、马达法辛烷值以及烯烃和芳烃含量，从而得到调合汽油的研究法和马达法辛烷值的方程式。该方法所使用如下方程式：[3]

$$RON = a_1[\overline{rj} - (\overline{r})(\overline{j})] + a_2[(\overline{o^2}) - (\overline{o})^2] + a_3[(\overline{A^2}) - (\overline{A})^2];$$

$$MON = \bar{m} + b_1[\overline{mj} - (\bar{m})(\bar{j})^2] + b_2[(\bar{o}^2) - (\bar{o})^2] + b_3[\frac{(\bar{A}^2) - (\bar{A})^2}{100}]$$

式中术语代表下列组分所给定性质的体积平均值：
 r, m—调合组分研究法, 马达法辛烷值；
 j—敏感性 (RON-MON)；
 rj, mj—研究, 马达法辛烷值 x 敏感性；
 o, A—烯烃, 芳烃体积百分比；
 Ethyl 公司给出了基于两套调合数据所开发出来的上述方程式的两组系数。一套包括 135 种调合, 另一套包括 75 种调合。135 种调合 (没有四乙基铅) 组的系数是：

a1=0.03324, a2=0.00085, a3=0.000;
 b1=0.04285, b2=0.00066, b3=-0.00632
 75 种调合 (无四乙基铅) 组系数如下：

	RON 系数(ai)	MON 系数(bi)
1.00	0.03	0.04
2.00	0.00	0.00
3.00	-	-0.01

这些早期的模型精度都不是很理想。

Dupont 公司的研究人员开发了“汽油调合的相互作用法”。这种方法需要确定调合所涉及的所有组分中的任何可能的两种组分的各为 50 % 调合的性质。研究表明, 采用该方法, 辛烷值以及 RVP、ASTM 蒸馏和 V/L 比值的计算结果能满足要求。

2.2 近期的汽油调合的辛烷值混合规则

William E. Morris 等人认为线性的混合规则不准确, 它忽略了各组分之间的影响, 建议采用更为复杂的非线性的调合关系, 1975 年他们开发了非线性交互系数调合模型, 引入了交互系数的概念。Morris 等提出改进的交互系数法, 方法如下, 通用

$$ON = \sum_{i=1}^n a_i x_i + \sum_{1 \leq i < j \leq n} b_{ij} x_i x_j$$

公式[4-6]：

Twu-Coon 也提出了辛烷值的估计的公式, 简要介绍如下。[7,8]

$$B_{xy} = 1 - \frac{\sum_{i,j}^n (x_i y_j + x_j y_i) [0.5(a_i + a_j)] (1 - b_{ij})}{\sum_{i,j}^n (x_i x_j + y_i y_j) [0.5(a_i + a_j)] (1 - b_{ij})}$$

$$a_{ij} = 0.5 \cdot (a_i + a_j) (1 - b_{ij}), \quad a = \sum_{i,j} z_i z_j a_{ij}$$

式中: x_i, y_j —X 组分油中 i 组成与 Y 组分油中 j 组成的体积百分比数 [一般按芳烃 (A)、烯烃 (O)、饱和烃 (S) 表示], %;

a—调合汽油的辛烷值;
 a_i, a_j —组分油 i、j 的辛烷值;
 z_i —组分油 i 的体积百分比, %;

B_{xy} —汽油馏分 X 与 Y 之间的相互关联参数;

b_{ij} —汽油馏分 X 中 i 组分与 Y 中 j 组分之间的相互关联参数;

a_{ij} —汽油馏分 X 中 i 组分与 Y 中 j 组分之间的调合辛烷值。

90 年代后, 比较重要的调合模型有 Zahed 等提出了多变量经验方程, 方程如下[6,9]：

$$RON = a_0 + \sum_{i=1}^n a_i (V_i \cdot RON_i)^k$$

式中 RON—研究法调合辛烷值;
 RON_i—组分 i 的研究法辛烷值;
 V_i—组分 i 的体积百分数, %;

a_0, a_i, k —经验回归系数; n—组分数。

2.3 国内汽油调合的辛烷值混合规则研究

国内也有些科研机构致力于汽油调合的研究, 吴钦佩的汽油调合比的快速算法, 虽然有简单、快速的优点, 但难以使调合过程在最优状况下操作。沈杉松等研究了 MTBE 对汽油辛烷值的影响, 彭朴和陆婉珍探讨了辛烷值与烃族组成之间的关系。这种关系适用性较好, 但作为汽油的调合尚认为精度不够。

估算汽油的辛烷值还有一些其它的方法, 如从汽油组成来估计; 从汽油的其它理化指标计算: 由毛细管色谱法计算及从核磁共振数据计算等。这些方法或缺少应用的普通性或需要较先进的仪器设备, 所以很难在调合过程中发挥作用。

这里主要介绍浙江大学化学系陈志新等[10,11]人根据溶液混合过程中热力学性质变化与局部组成的关系, 将参与调合汽油的各种汽油组分简化为虚拟纯组分, 把组分间相互作用关系归结为可变的作用参数。该方法由 n 个调合组分调合成二元 (i, j) 成品汽油体系的辛烷值计算如下公式。

$$RON = \sum_{i=1}^n X_i \frac{\sum_{j=1}^n X_j R_{ij} Q_{ij}}{\sum_{j=1}^n X_j Q_{ij}}$$

式中: RON—调合汽油辛烷值 ;

X_i, X_j —组分 i, j 的质量分数;
 n—调合组分油数目;
 R_{ij} —组分 i 和 j 的调合辛烷值;
 Q_{ij} —组分 i 和 j 的作用参数。

2.4 智能方法对辛烷值混合规则建模

径向基函数 RBF 神经网络是一种前向网络, 其单输出网络拓扑结构参考有关文献[12-18]。网络完成如下非线性映射:

$$y = w_0 + \sum_{i=1}^N w_i \cdot \Phi(\|X - C_i\|)$$

其中, $X \in R^m$ 是输入向量, $\Phi(\bullet)$ 是从 $R^+ \rightarrow R$ 的一个非线性函数:

$C_i \in R^m (1 \leq i \leq N)$ 为 RBF 中心, $W_i (1 \leq i \leq N)$ 是连接权值; $\|\cdot\|$ 是欧氏范数。

在建立辛烷值混合规则 $y = f(X)$ 时, 式中 y 是成品汽油的辛烷值, X 是参加汽油调合的各组分的占总量的百分比。假定 $\Phi(\bullet)$ 与 $C_i (1 \leq i \leq N)$ 都确定, 若给定一组输入 $x_j (j = 1, \dots, M)$ 与对应的输出 y , 则 $W_i (1 \leq i \leq N)$ 可用线性最小二乘法得到。在线运行当偏差较大时可选用遗忘因子递归算法 (REF), 进行权值调节。

3 汽油调合的辛烷值混合规则的比较

Nelson 的线性组合模型、Scott 的非线性模型及 Brown 的修正模型, 形式过于简单, 难以满足多元组分调合高精度需要。

Schoen 和 Mrstik 开发的二组分图形关联与 Stewart 开发的多组分调合模型需要被调合组分的辛烷值评价和烯烃体积分数, 而且被调合汽油的辛烷值因计算的阶数不同而有不同的数值, 因此模型不太可靠。

Hesly 等提出了一个估算多元汽油的辛烷值方法——双关联方程, 但该方程除了计算复杂以外, 还需预先知道各调合组分的 RON, MON 及芳烃 (A)、烯烃 (O) 的组成数据。用于预测新的组分的调合行为, 则会得到一些不合实际的调合值。对于千变万化的调合汽油组分, 实际上此模型难以应用, 精度更难保证。

Zahed 等提出多变量经验方程, 此模型的复相关系数为 0.973, 预测的调合汽油 RON 与实测值的平均偏差为 0.54%, 精度较高。但由于模型中的 5 个独立变量没有内在的一致性, 由这一模型得到的一组变量, 在推导变量的组成范围内, 仅适用于特定的组分, 而使这种方法的适用性受到限制。故采用这一模型在其他条件下预估调合物辛烷值是不可靠的。

Morris 等提出改进的交互系数法在关联调合汽油辛烷值中是有效的。但组分 1、2 的交互参数 b_{12} 不仅与组分类型有关, 而且与组分辛烷值水平和辛烷值差异有关, 交互参数的大小随组分特性改变, 由上式得到的一组二元交互参数仅适用于推导这些参数的一组特定组分, 而用于预测目的时, 组分间交互作用参数难以确定。另外, 若有新的汽油

馏分调入原汽油中, 则需要有新的交互参数来描述新的组分与原有组分间的调合行为, 附加交互参数确定的研究将花费大量的物力, 因此难以在实际预测过程中应用。

陈志新等人提出的方法来表达汽油辛烷值与各虚拟组分的辛烷值及组成的关系, 它在不增加任何信息的情况下推算了多元调合汽油的辛烷值, 获得了较理想的结果, 具有较大的预测范围, 在汽油调合优化过程中取得了满意的效果。

Twu-Coon 从烃类混合物的混合机理出发, 建立的调合辛烷值模型, 抛弃了烃类间相互作用的复杂性, 利用回归关联的方法得到一组独立于汽油馏分以外各烃类组分之间的二元交互参数的实用数值, 然后将汽油馏分中各组成间的二元交互参数转换成汽油馏分间的二元交互参数, 用于预测任何汽油调合物的辛烷值。这种关联不但形式简单, 而且生成了一组通用的组分间二元交互参数, 用于不同馏分间交互关联。此模型适用 RON 和 MON, 具有较高的精度, 并实现了从数值上对调合汽油敏感性的分析。

人工智能等智能建模方法能够建立一个不断学习、逐渐完善的汽油辛烷值混合规则模型, 根据误差进行再学习, 使汽油调合方案在生产实践中日趋科学合理, 既能满足产品质量指标的要求, 也能获得良好的经济效益; 但其缺点是数据量少, 因此进一步的工作是加大数据量, 研究参数的使用范围, 以及范围的确定方法。

上面就主要的一些辛烷值估算模型进行了比较。这些成果为油品调合提供了很好的科学依据, 但也有许多不足: 如有的模型要求有精确的油品组成数据、辛烷值等; 有的用线性模型代替非线性模型, 精度不够、范围狭窄; 有的模型对不同的油品普适性差等, 使模型无法在实际中应用。陈志新等人提出的方法和 Twu-Coon 的调合辛烷值模型具有相对较高的精度, 而且模型的形式也不是那么复杂, 与人工智能等智能建模方法一同在理论上和现实中研究和应用得比较多。

4 小结

本文就汽油调合过程的非线性现象及其原因进行了简单的介绍和分析, 然后就调合汽油辛烷值模型的研究状况及其发展过程, 对早期的和近期的非线性模型进行了深入的介绍和分析, 并且指出了早期的非线性模型存在精度低, 难以实现在线最优控制, 可靠性差等问题。近期的模型利用交互关联法关联出一组独立于馏分间交互作用参数并推广至汽油调合物中, 该方法的精度高、适用面广, 在生产最优控制方面具有良好的应用前景, 对提高我国的汽油调合水平有着重要的现实意义。另外, 智能的辛烷值建模方法以及智能和混合规则相

结合的辛烷值建模方法因为其模型的高精度、具有学习能力、根据误差不断改进具有强适应性、并且容易实现调合过程的最优化控制等特点,也逐渐成为近年来的研究方向。

参考文献

[1] 张雷.燕山炼油厂汽油在线调合可行性分析.石油技术.2001

[2] 谢伟峰. 用 MS-EXCEL 的规划求解模块优化的油品调合.炼油设计.1996

[3] 竺柏康.油品储运.中国石化出版社.1999

[4] 梁树桐.石油产品调合模型和优化方法研究.石油化工科学研究院硕士学位论文.1999

[5] 徐丽芳.调合模型及计算机软件在高辛烷值汽油调合中的应用.南炼科技.1998

[6] 黄凤林.调合汽油辛烷值模型.西安石油化工系.1998

[7] C.H.Twn 等著,朱秀琴译.用归纳相关法预测辛烷值.世界石油科学.1997 年 6 月

[8] C.H.Twn 等著,何德正译.辛烷值的新估算 方法.石化译文.1997 年第 4 期

[9] A.H.Zahed 等著,楼月华译,慕欧校.调合汽油的辛烷值

测定.石化译文.1993 年第 4 期

[10] 陈志新.调合汽油研究法辛烷值模型的建立.石油炼制与化工.1997, 28 (1)

[11] 王晓峰,王廷,罗焕佐,宋国宁.汽油辛烷值智能调合系统.石油炼制与化工. 2003 年 7 月

[12] [12]A.Singh,J.F.Forbes,P.J.Vermeer,S.S.Woo.Model-based real-time optimization of automotive gasoline blending operations. Journal of Process Control 10(2000), 43-58

[13] [13]陈捷,王宁,王树青.汽油调合过程的神经内模优化控制.控制理论和应用.1999

[14] Diaz,A.Barsamian.Meet changing fuel requirements with online blend optimization.Hydrocarbon Processing. 0018890,Feb96,Vol. 75,Issue 2

[15] 王树青等编著.先进控制技术及应用. 北京: 化学工业出版社. 2001

[16] J.F.Forbes,T.E. Marlin, Model accuracy for economic optimization controllers: the bias update case, Ind. Eng. Chem. Res.18(1994)497-520\

[17] 王耀南著.智能控制系统.湖南: 湖南大学出版社.长沙.1996

[18] 飞思科技产品研发中心编著.MATLAB 6.5 辅助神经网络分析与设计.北京: 电子工业出版社.2003