

Альтернативные методы определения детонационной стойкости бензинов и их компонентов

В.П. Киселев, Ю.В. Киселев

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; факс: (044) 573-25-52

Исследуется возможность определения детонационной стойкости бензинов и их компонентов методами, альтернативными традиционному. Дано описание основных альтернативных методов оценки детонационной стойкости бензинов, используемых за рубежом. Приводятся результаты поиска корреляции октанового числа бензинов с физическими параметрами антидетонационных присадок. Описан метод определения октанового числа бензинов по измеренным параметрам реакции холодного пламенного окисления в потоке воздуха. Дана функциональная схема установки для создания реакции холодного пламенного окисления топливовоздушной смеси и измерения параметров реакции, а также приведены результаты использования ее для измерения октанового числа бензинов и их компонентов.

Традиционный подход определения детонационной стойкости бензина состоит в использовании моторных установок. Кроме механических сложностей они громоздки, требуют отдельное помещение, специально оборудованное бетонным фундаментом, водопроводом и вентиляцией. Для прогрева моторной установки необходимы большие затраты энергии и времени, для измерения – значительное количество бензина и дорогостоящих реактивов, для эксплуатации требуется минимум два специалиста – механик и химик.

Попытки заменить моторные установки более простыми, надежными, обеспечивающими большую оперативность в работе, начались еще в 70-х годах прошлого столетия и не прекращаются до сих пор.

Альтернативные методы

Оценка детонационной стойкости по давлению газов, возникающих в реакторе при самовоспламенении бензинов – метод “МОНЕРЕКС”. В статье [1] опубликованы материалы по созданию и внедрению метода непрерывного контроля октанового числа составных бензинов при их производстве. В ней, в частности, говорится о том, что моторные установки кроме механических капризов и сложностей, приводящих к необходимости частого обслуживания, имеют существенный недостаток – детонация в них вызывается искусственно, путем расхолаживания двигателя. Различия в детонации топлив с одинаковым октановым числом, но с разным углеводородным составом заметно даже на слух и хорошо видно на приведенных в статье осциллограммах.

Этого было достаточно, чтобы отказаться от использования двигателя для создания прибора непрерывной оценки октанового числа бензинов при их производстве. Исследователи предположили, что в ходе реакции окисления топлива должен быть один или больше параметров, предшествующих детонации, которые могут быть коррелированы с детонацией, возникающей в двигателе, но в более умеренных усло-

виях. Такой параметр был найден. Оказалось, что давление, возникающее в нагретом реакторе, пропорционально октановому числу бензинов. Эта зависимость изображена на рис. 1.



Рис. 1. Качественная характеристика зависимости давления газов в реакторе от октанового числа сжигаемого бензина

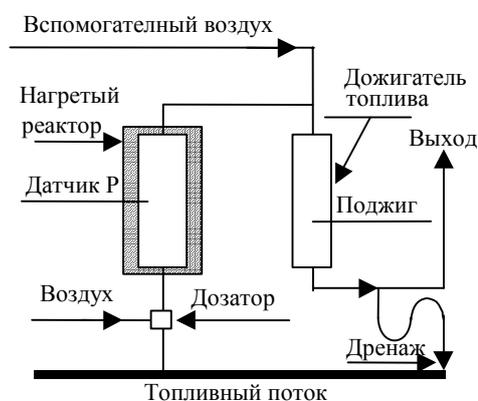


Рис. 2. Структурная схема устройства для непрерывного определения октанового числа по методу “МОНЕРЕКС”

Температуру, при которой велся эксперимент, авторы точно не указывают, однако отмечают, что при

ней воспламенение бензина не происходит. Можно предположить, что это, пользуясь современной терминологией, температура холодного пламенного окисления бензинов. Структурная схема описанного устройства изображена на рис. 2.

Устройство работает следующим образом. Исследуемое топливо с помощью дозатора ответвляется от общего потока и, смешавшись с воздухом, поступает в реактор, который нагрет до температуры, предшествующей возгоранию бензина.

Поступившее в реактор топливо расширяется и создает давление, которое, как считают авторы, пропорционально октановому числу бензина. Давление реакции фиксируется датчиком давления. Если при этом температура реактора остается постоянной, то датчик давления вырабатывает сигнал, пропорциональный октановому числу исследуемого топлива.

На рис. 3 представлена гистограмма отклонения результатов измерения октанового числа. Видно, что в 60 % случаев отклонение измеренного значения октанового числа бензинов не превышает $\pm 0,1$ октановой единицы (о. е.). В 20 % случаев ошибка не превышает $\pm 0,4$ о. е. В то время как минимальное отклонение результатов измерения октанового числа с помощью моторной установки составляет не менее 0,37 о. е.

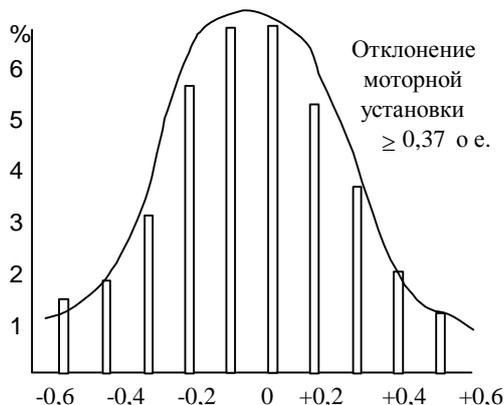


Рис. 3. Гистограмма отклонения результатов измерения октанового числа на установке «МОНЕРЕКС» и на моторной установке

В заключение авторы приводят последний довод в пользу отказа от использования моторной установки. Их устройство эксплуатировалось непрерывно в течение полугода. Такой результат, естественно, невозможно получить на механической моторной установке. Учитывая перспективы развития электронной техники, авторы утверждают, что устройство, работающее по методу «МОНЕРЕКС», в эксплуатации на много порядков превзойдет существующие моторные установки.

Оценка детонационной стойкости по характеристике самовоспламенения бензина. В институте нефти в Великобритании изучалась [2] возможность опреде-

ления антидетонационных свойств по характеристике воспламенения капле бензина. Установлено, что температура самовоспламенения капле топлива при постоянном времени задержки воспламенения, или величина задержки воспламенения капле топлива при постоянной температуре, практически линейно зависит от октанового числа бензинов в интервале 82–90 о. е.

Оценка детонационной стойкости по диэлектрической проницаемости бензинов. Развитие рыночных отношений в независимой Украине не могло не сказаться на рынке бензинов. И если получение высокооктановых бензинов на нефтеперерабатывающих заводах ведется в основном по традиционным, хорошо отработанным технологиям, то на частных предприятиях для повышения октанового числа бензинов, как правило, используют антидетонационные присадки неясного происхождения, что не всегда позволяет получить желаемое повышение октанового числа не без ущерба сбалансированности рецептуры.

Существующий рынок ищет простые, надежные способы и приборы для измерения октанового числа бензинов. Многие исследователи пошли по пути поиска различного рода зависимостей октанового числа от электрических параметров, например, от диэлектрической проницаемости и проводимости бензинов [3, 4].

Современный уровень развития электроники позволяет сравнительно просто измерить относительную и комплексную диэлектрическую проницаемость бензинов и их компонентов. Естественно, перспектива создания простых, дешевых, удобных в эксплуатации, портативных электронных тестеров заманчива. Однако сравнительная оценка комплексных диэлектрических проницаемостей компонентов, обеспечивающих повышение детонационной стойкости бензинов, говорит о том, что бензины разного происхождения обязательно будут отличаться как относительными диэлектрическими проницаемостями, так и собственными проводимостями. Физические параметры различных антидетонационных присадок (собранные из справочных источников) сведены нами в таблицу. Из сравнения диэлектрических проницаемостей компонентов (см., например, толуол и МТБЭ и тем более толуол и метанол) видно, что не может идти речи ни о какой корреляции октанового числа товарных бензинов с их диэлектрической проницаемостью. Можно говорить об использовании зависимости диэлектрической проницаемости бензинов от октанового числа при смешивании бензинов и конкретных компонентов, повышающих октановое число. Наиболее серьезный недостаток этого способа – зависимость диэлектрической проницаемости от температуры – можно устранить программным путем. Такое предложение исходило из нашего Института, но поддержки на Кременчугском и Дрогобычском нефтеперерабатывающих заводах не нашло.

Метод холоднотемпературного окисления бензинов. Горение бензина как процесс окисления сопровождается выделением большого количества тепла за короткое время. Удобно разделить его на два этапа: воспламенения, или холоднотемпературного окисления, и горения. Последний может протекать с детонацией или нормально. При нормальном сгорании скорость распространения фронта пламени во всем объеме цилиндра двигателя составляет 20–40 м/с, а при детонационном она достигает 1500–2000 м/с. Очевидно, что искать параметры, характеризующие детонационную стойкость, во время детонации нецелесообразно, хотя бы по причине их быстротечности. Искать характеристические параметры в момент нормального сгорания бензина затруднительно в силу его высокотемпературного характера. Со многих точек зрения наиболее целесообразно использовать параметры этапа воспламенения рабочей смеси ввиду их облегченного температурного режима и невысокой скорости течения реакции.

В различных источниках разные авторы по-разному оценивают температуру холоднотемпературного окисления углеводородного сырья [5, 6]. Ее значение колеблется от 300 до 450 °С и во многом зависит от конструкции реактора. Скорость протекания реакции может изменяться от нескольких секунд до нескольких десятков секунд и также зависит от конструкции реактора и состава топливоздушного смеси.

Для проведения исследований была разработана установка, позволяющая изучать процесс протекания реакции холоднотемпературного окисления в реальном масштабе времени [7]. Структурная схема установки представлена на рис. 4:

– аналитический блок состоит из реактора холоднотемпературного окисления, устройства измерения параметров окислительного процесса, элементов контроля

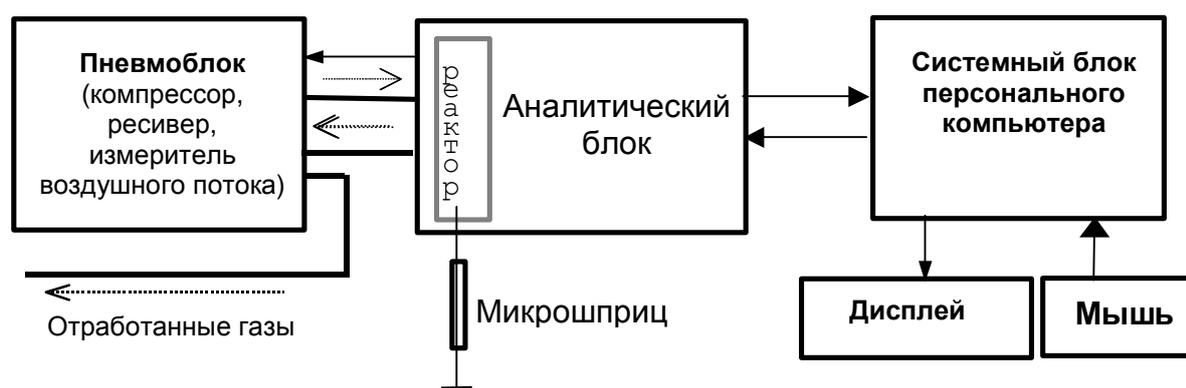
состояния реактора и регулировки скорости потока воздуха;

– персональный компьютер обеспечивает необходимую последовательность действий оператора, прием, преобразование и математическую обработку сигнала от аналитического блока, отображение на дисплее текущей информации о состоянии прибора и результатов измерения;

– пневмоблок (компрессор, ресивер и пениый измеритель скорости потока воздуха) служит для создания стабильного воздушного потока через реактор, обеспечивающего качественное протекание реакции холоднотемпературного окисления бензинов.

Установка работает следующим образом. После включения реактор нагревается до температуры возникновения реакции холоднотемпературного окисления бензинов, в дальнейшем она поддерживается в нем автоматически. С помощью компрессора, системы стабилизации и регулирования в реакторе создается высокостабильный поток воздуха, необходимый для поддержания реакции холоднотемпературного окисления бензинов.

Исследуемый бензин или контрольное топливо вводится в реактор с помощью микрошприца, через инжектор. Смешавшись с потоком воздуха, топливо нагревается до температуры реактора, что инициирует его холоднотемпературное окисление. Реакция сопровождается выделением тепла. Датчик температуры, расположенный в реакторе, преобразует тепловое воздействие в электрический сигнал. Сигнал датчика поступает для дальнейшей обработки в аналогоцифровой преобразователь и в преобразованном виде – в персональный компьютер.



- ← Электрические соединения;
 — Пневматические соединения;
 ← Указание направления потока.

Рис. 4. Структурная схема установки, позволяющей исследовать реакцию холоднотемпературного окисления бензинов и их компоненты

Сравнительная характеристика физических параметров наиболее распространенных антидетонационных присадок.

Параметр вещества	N-Гептан	Изооктан	Октан	Бензол	Толуол	Метанол	Этанол	МТБЭ	
Относительная молекулярная масса(M)	100,21	114,23	114,23	78,12	92,14	32,04	46,07	88,1	
Относительная плотность (d)	0,68 ²⁰ ₄	0,69 ²⁰ ₄	0,703 ²⁰ ₄	0,879 ²⁰ ₄	0,867 ²⁰ ₄	0,793 ²⁰ ₄	0,789 ²⁰ ₄	0,741 ²⁰ ₄	
Показатель преломления (n)	1,39 ²⁰	1,39 ²⁰	1,397 ²⁰	1,50 ²⁰	1497 ²⁰	1,33 ²⁰	1,36 ²⁰	1,37 ²⁰	
Температура плавления (tпл)	-90,61	-107,4	-56,795	5,533	-95	-97,88	-114,15	-108,6	
Температура кипения (tкип)	98,427	99,24	125,665	80,103	110,626	64,509	78,39	55,2	
Критическая температура (tкр)	267	-	296,2	289,41	320,4	239,4	243	497,1	
Критическое давление (p)	2,72	-	2,5	4,92	4,22	8,02	6,38	3,43	
Удельная теплоемкость при постоянном давлении (с _p)	0,14	-	1,65 ²⁵	1,73 ^{21.8}	1,69 ²⁰	2,38	-	-	
Стандартная молярная теплоемкость при постоянном давлении (С ^о _p)	224,7	164,8	254	81,6	156,1	81,6	113,0	213,5	
Стандартная молярная энтальпия образования (ΔН ^о)	-198,1	-224,68	-208,45	-82,93	-	-238,57	-277,63	-322,7	
Молярная энтальпия испарения (ΔНисп)	36,55 ²⁵	35,05 ²⁵	41,48 ²⁵	33,85 ²⁵	37,99 ²⁵	38,45 ²⁰	42,3 ²⁰	28,39 ²⁰	
Молярная энтальпия плавления (ΔНпл)	14,16	-	20,65	9,95	6,62	3,18	5,02	-	
Молярная теплота сгорания при постоянном давлении (Q _p), кДж/моль	4811,2	5456,1	5450,5	3273,1	3908,7	715,0	1370,7	3350,3	
Диэлектрическая проницаемость (ε)	1,924 ²⁰	-	1,948 ²⁰	2,28 ²⁵	2,379 ²⁵	40 ²⁰	25,00 ²⁰	4,5	
Динамическая вязкость (η)	0,390 ²⁵	-	0,542 ²⁰	0,600 ²⁵	0,590 ²⁰	0,547 ²⁵	1,2 ²⁰	1,37 ²⁰	
Поверхностное натяжение (σ)	20,85 ¹⁵	-	21,80 ²⁰	28,88 ²⁵	28,5 ²⁰	22,61 ²⁰	22,75 ²⁰	19,4 ²⁰	
Октановое число (о.е.)	моторный метод	0,0	100	-	111,6	102,1	94	92	110
	исследовательский метод	0,0	100	-	113,0	115,7	111	108	125
Предельно допустимая норма в бензине*	-**	-	-	≤ 10 %	≤ 15 %	3 %	5 %	10 %	

*В разных источниках данные значительно различаются. ** Данные не найдены.

Исследования показали, что если в реактор, нагретый до температуры t_0 ($^{\circ}\text{C}$), при которой возникает реакция холодного пламенного окисления, ввести топливовоздушную смесь, температура реактора будет изменяться так, как показано на рис. 5. В общем случае можно предположить следующее. При попадании смеси паров топлива с воздухом в реактор температура внутри него вначале несколько понизится, поскольку часть энергии пойдет на нагрев смеси, до температуры возникновения реакции окисления.

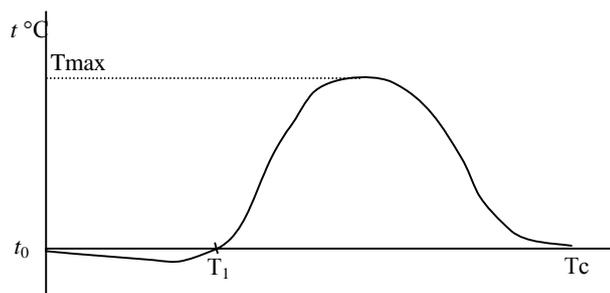


Рис. 5. Изменение во времени (T_c) температуры протекания реакции (t°) холодного пламенного окисления дозы топливовоздушной смеси в реакторе, нагретом до температуры, инициирующей ее (t_0)

Система автоматического слежения за температурой внутри реактора включится и через некоторое время компенсирует потерю тепловой энергии в реакторе (рис. 5, момент T_1). После чего, собственно, и наступает реакция холодного пламенного окисления, которая сопровождается выделением тепла и большого количества газообразных веществ. Для более наглядного представления реакции холодного пламенного окисления и понимания ее физической сущности удобно провести аналогию со спичкой, которая не вспыхнула ярко и быстро, а только задымилась, так и не загоревшись, после того, как ею чиркнули по коробку.

Как видно, ход реакции может быть проанализирован традиционными методами математического анализа. Качество анализа при этом будет определяться количеством сопоставляемых параметров и, естественно, точностью их измерения.

В качестве примера рассмотрим ход реакций холодного пламенного окисления нескольких эталонных топлив, составленных из изооктана и нормального гептана.

На рис. 6 приведено несколько характерных кривых, иллюстрирующих зависимость реакции холодного пламенного окисления дозы топлива в потоке воздуха. Каждая кривая отображает ход реакции окисления топлива с определенным октановым числом. Сопоставляя полученные кривые, видим, что каждая зависимость характеризуется своим максимальным значением напряжения на выходе термодатчика. При этом

максимальное значение напряжения сигнала, соответствующее максимальному значению температуры реакции окисления, принадлежит топливу с минимальным октановым числом. Характерно, равномерное снижение максимума амплитуды кривых с повышением октанового числа контрольных топлив. Очевидно, что этот параметр достаточно точно характеризует детонационную стойкость топлив. Аналогичные кривые получены для бензинов и их компонентов. Разработанная программа для ПЭВМ позволяет непосредственно преобразовывать значение максимума сигнала в значение октанового числа.

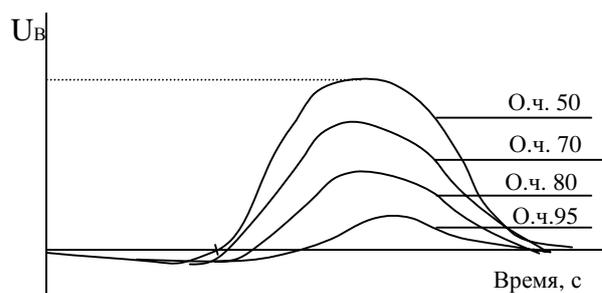


Рис. 6. Зависимость сигнала (U_B), получаемого с выхода термодатчика от времени (T , с) для случаев холодного пламенного окисления контрольных топлив с различными октановыми числами

Определение октанового числа бензинов по одному и единственному параметру реакции холодного пламенного окисления есть ни что иное, как решение задачи в первом приближении. Однако такое решение вполне обеспечивает измерение октанового числа с точностью до половины октановой единицы, чего и требуют Стандарты Украины и России. Измерения детонационной стойкости товарных бензинов, проведенные в Институте, показали, что такой подход справедлив только для топлив, изготовленных в соответствии с ГОСТ 2084-77, ТУ 38.001165-87 и ТУ У 001149943.601-98. Ошибка измерения при этом не превышала половины октановой единицы. Следует заметить, что при рутинных измерениях детонационной стойкости товарных бензинов встречаются случаи несовпадения результатов измерений с помощью моторной установки и путем измерения амплитуды реакции холодного пламенного окисления. Однако эти случаи относятся к бензинам, изготовленным по частным технологиям, и, следовательно, являются исключением из правил.

Результаты и их обсуждение

До настоящего времени определение октанового числа бензинов осуществляется моторным и исследовательскими методами на моторных установках. При этом сущность измерения сводится к сравнению мощностных характеристик двигателя внутреннего сгорания, выведенного на стандартный режим работы при поступлении в качестве горючего калибровочной сме-

си химических реактивов или реальных бензинов. Моторный и исследовательский методы приняты в качестве стандартных, а моторные установки – арбитражных практически во всех странах мира, несмотря на их сложность, громоздкость, нерентабельность и малую эффективность.

Альтернативные методы определения октанового числа бензинов и компонентов давно привлекают внимание исследователей, однако реального широкого практического воплощения не имеют. Исследования американских специалистов закончились созданием установки для непрерывного измерения октанового числа составных бензинов. Эта установка [1] проработала год на узле смешивания в 1969 г. Исследования английских специалистов [2] имели ограничения и могли применяться в узком диапазоне октановых чисел. К сожалению, дальнейшая судьба этих разработок нам не известна. Однако известно, что попытка создать аналогичное устройство предпринималась в Институте технической теплофизики НАН Украины в 1993–1995 г. Насколько известно авторам, практического воплощения она не имела.

Методы определения октанового числа, использующие существующую взаимозависимость детонационной стойкости и комплексной диэлектрической проницаемости бензинов, имеют существенные ограничения. При оценке детонационной стойкости бензинов, включающих в себя разные компоненты, повышающие октановое число, корреляция отсутствует. По мнению авторов, эти методы не могут использоваться для измерения октанового числа товарных бензинов.

В статье авторы не касаются таких двух альтернативных методов оценки детонационной стойкости топлив, как хроматографический и метод, основанный на поглощении бензинами составляющих спектра инфракрасного излучения. Оба этих метода относятся к классу расчетных, имеют известные ограничения и скорее пригодны для изучения состава бензинов, чем для определения его детонационной стойкости при рутинных измерениях.

Таким образом, метод холоднопламенного окисления бензинов имеет наибольшие перспективы стать инструментом для определения детонационной стойкости топлив. К такому выводу авторы пришли после того, как создали лабораторную установку для изучения протекания реакции холоднопламенного окисле-

ния бензинов и их компонентов. Разработанная исследовательская установка свободно размещается на рабочем столе, не требует никаких специфических условий. Время одного измерения не превышает 30 с время готовности к следующему измерению – не более 2 мин. Изучение зависимости параметров реакции от условий ее протекания даст возможность отобрать те из них, которые наилучшим образом будут характеризовать детонационную стойкость бензинов. В то же время наличие установки позволяет быстро определять октановое число моторных топлив и исследовать влияние различных присадок на детонационную стойкость бензинов. На данном этапе разработанная установка имеет две программы. Первая позволяет работать в диапазоне октановых чисел от 50 до 100 о. е. Ее удобно использовать при составлении бензинов и исследовании влияния тех или иных присадок на повышение детонационной стойкости исходных бензинов. Вторая удобна для измерений детонационной стойкости товарных бензинов при рутинных измерениях качества товарных нефтепродуктов.

Литература

1. Goodger E.M., Valvade A.P., *Droplet Ignition as an Indicator of Combustion Knock. Inst. of Petroleum*, IP 80-002, 8.
2. Finske E.R. and Jonston W.C., *OIL and GAS JOURNAL*, 1969, **67** (16), 77.
3. Бобрович Б.Б., *Химия автолюбителям*, Москва, Химия, 1992.
4. Белов Е.М., Луценко В.И., Кабанов В.О. и др., *Нафт. і газ. пром-сть*, 2000 (6).
5. Забрянский Е.И., Зарубин А.П., *Детонационная стойкость и воспламеняемость моторных топлив*. Москва, Ленинград, Химия, 1965.
6. Льюис Б., Эльбе Г., *Горение, пламена и взрывы в газах*, Москва, Мир, 1968.
7. Киселев В.П., *Украина. Патент на изобретение*. 17274A G01 N25/00 1997.

Поступила в редакцию 12 ноября 2001 г.

Альтернативні методи визначення детонаційної стійкості бензинів та їх компонентів

В.П. Кисельов, Ю.В. Кисельов

*Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,
Україна, 253094 Київ, вул. Мурманська, 1; факс: (044)573-25-52*

Досліджується можливість визначення детонаційної стійкості бензинів та їх компонентів методами, альтернативними традиційним. Наведено опис основних альтернативних методів оцінки детонаційної стійкості бензинів, що використовуються за кордоном. Надаються результати пошуку кореляції октанового числа бензинів з фізичними параметрами антидетонаційних присадок. Описано метод визначення октанового числа бензинів за отриманнями параметрами реакції холоднополум'яного окиснення в потоці повітря. Наведено функціональну схему пристрою для створення реакції холоднополум'яного окиснення паливоповітряної суміші та вимірювання параметрів реакції, а також результати використання її для вимірювання октанового числа бензинів та їх компонентів.

Some Alternative Methods of Determining the Antiknock Value of Petrols and their Components

V.P. Kyselov, Yu. V. Kyselov

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
1, Murmanskaya Str., Kyiv, 02094, Ukraine, Fax.: (044) 573-25-52*

The possibility of determining antiknock value of petrol and their components has been investigated using techniques alternative to traditional ones. The basic alternative techniques of assessing petrol antiknock value used worldwide have been described. The results of search for correlating petrol octane number with antiknock additives parameters have been presented. The technique of determining petrol octane number through the cold-flame oxidation reaction parameters measured in the air flow has been discussed. The functional diagram of a device for initiating a fuel-air mixture cold-flame oxidation reaction and for measuring the reaction parameters has been given. The results of measuring octane number of petrol and its components using the device developed have been stated.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЦЕНТР “ПЛЮС РАДИО”

приступає к производству рентгенофлуоресцентных анализаторов АС-1м для определения содержания серы и хлора в нефти и нефтепродуктах, резинах, хлорпарафинах и в воде

Повышена чувствительность и точность измерений. Прибор оснащен двухступенчатой схемой стабилизации питающих напряжений, фильтром импульсных помех питающей сети, усовершенствованной программой обработки результатов измерения, самодозирующимися кюветами, обеспечивающими точный и быстрый отбор объема пробы. Прибор представляет собой выпускавшийся ранее анализатор АС-1, снабженный аналого-цифровым преобразователем и ПЭВМ. Такая комплектация прибора позволила применить программы измерения с накоплением информации, свободного выбора времени измерения и калибровочных растворов. Каждый прибор проходит аттестацию в Украинском Центре стандартизации и метрологии на соответствие требованиям ГОСТ Р 50442-92.

Основные характеристики прибора:

- метод анализа – рентгенофлуоресцентный;
- пределы измерения – мас. доли 0,01–5,0 %;
- абсолютная погрешность измерения по диапазону составляет $\pm 0,005 \dots \pm 0,1 \%$;
- время анализа – не более 60 с;
- время подготовки прибора к работе – не более 30 мин;
- время непрерывной работы – 8 ч;
- масса - 7 кг.

Тел./факс 559-71-30.