



ЭКСПРЕСС-МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ОКТАНОВОГО ЧИСЛА БЕНЗИНОВ НА ОСНОВЕ ТЕПЛООВОГО ЭФФЕКТА ХОЛОДНОПЛАМЕННОЙ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ

EXPRESS-METHOD FOR MEASURING THE OCTANE NUMBER OF GASOLINES ON THE BASIS OF THE THERMAL EFFECT OF THE COLD-FLAME OXIDATION REACTION

Г.М. Мамедов, старший преподаватель Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности, г. Баку

С.М. Аббасова, старший преподаватель Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности, г. Баку



Г.М. Мамедов



С.М. Аббасова

Предложен метод определения октанового числа бензинов путем измерения теплового эффекта реакции низкотемпературного окисления с целью снижения температуры анализа. Реакция проводилась в присутствии озона на поверхности терморезистора при температуре парогазовой смеси, равной температуре конца кипения бензина.

Ключевые слова: бензин, детонационная стойкость, октановое число, озон, атомарный кислород, низкотемпературное окисление, терморезистор.

A determination method for the octane number of gasolines by measuring the thermal effect of the low temperature oxidation reaction is proposed. In order to lower the analysis temperature, the reaction has been carried out with ozone on the thermistor surface at a temperature of a gas-vapor mixture equal to the end boiling point of gasoline.

Keywords: gasoline, detonation resistance, octane number, ozone, atomic oxygen, low-temperature oxidation, thermistor.

Одним из показателей оценки эксплуатационного свойства бензина — горючести — является

детонационная стойкость, под которой понимается стойкость бензина к химическим изменениям, происходящим в камере сгорания двигателя внутреннего сгорания. Следует отметить, что процесс весьма сложен и на сегодняшний день еще не полностью изучен.

Мерой детонационной стойкости бензинов является октановое число (ОЧ), которое численно равно процентному содержанию изооктана в эталонной смеси с н-гептаном, которая по детонационной стойкости эквивалентна испытуемому бензину.

Самым распространенным методом определения детонационной стойкости бензинов является моторный метод, базирующийся на стандартных испытательных одноцилиндровых двигателях внутреннего сгорания [1,2]. Однако аппаратура отличается значительной сложностью, а длительность определения составляет более одного часа.

Относительная сложность определения детонационной стойкости бензинов на моторных установках стимулировала поиски новых, более простых методов оценки октановых чисел, основанных на косвенных методах измерений. В настоящее время для оценки детонации стойкости использу-

ются практически все характерные проявления детонационного сгорания бензинов в двигателе, к которым относятся: повышение скорости сгорания и нарастания давления, увеличение температур газа и стенок камер сгорания, вибрация газа и корпуса двигателя, появление специфических продуктов преддетонационных реакций, измерение характера выхлопа, резкое уменьшение мощности, диэлектрическая проницаемость и проводимость бензинов и др.

Наибольшее распространение получили методы, основанные на корреляции между параметрами реакции холоднопламенного окисления (РХПО) и детонационной стойкости бензинов [3]. Основным узлом анализаторов, осуществляющих этот метод, является реактор, где происходит окисление пробы анализируемого бензина кислородом (O_2) воздуха. В качестве информативных параметров окисления в основном используются температура и давление. При использовании в качестве окислителя кислорода воздуха скорость протекания РХПО невысокая. Повысить реакционную способность кислорода воздуха возможно путем перевода его в химически агрессивную форму окислителя — в форму озона (O_3), синтезируемого в зоне барьерного разряда, или атомарного кислорода (O) продуктом разложения озона [4,5].

В данной статье показана возможность применения атомарного кислорода для определения октанового числа бензина [6]. Реакция низкотемпературного окисления бензина проводилась в присутствии озона на поверхности терморезистора при температуре парогазовой смеси, равной температуре конца кипения бензина, и температуре терморезистора, большей температуры парогазовой смеси, но не превышающей температуру полного разрушения озона. Терморезистор одновременно используется в качестве чувствительного элемента, измеряющего тепловой эффект реакции. При разложении озона на поверхности нагретого терморезистора формируется атомарный кислород; последний, обладая большей окислительной способностью, чем молекулярный кислород, активно взаимодействует с молекулами анализируемого бензина при более низких температурах. Сокращение времени анализа достигается тем, что при низкой температуре исключаются процесс крекинга бензина и отложение продуктов на стенках реактора. В результате время анализа определяется временем прохождения дозы от испарителя до реактора. Экспериментально установлено, что время анализа составляет 1...2 мин.

Для исключения конденсации паров бензина, которая может привести к несоответствию состава паровой фазы составу исходного анализируемого топлива,

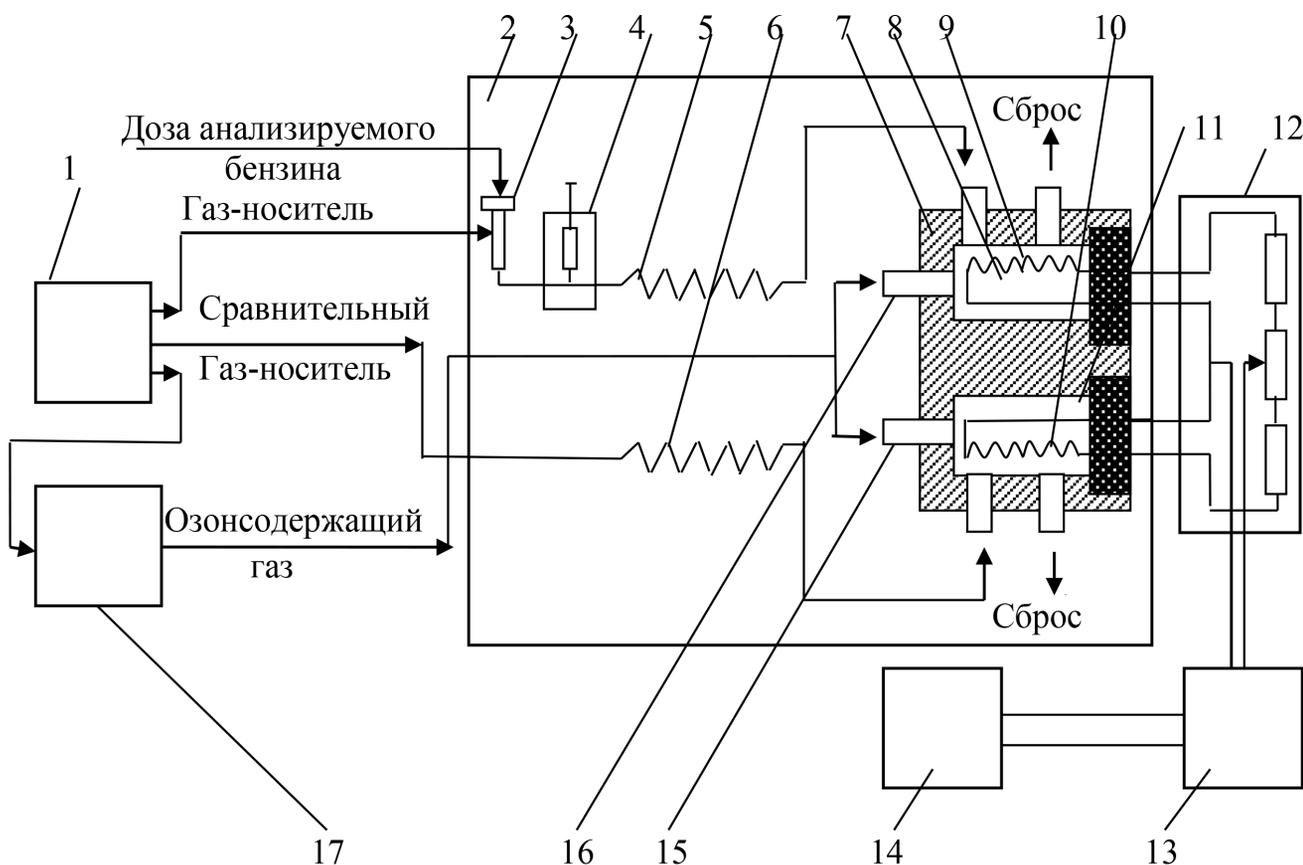


Рис. 1. Установка для определения детонационной стойкости бензинов: 1 – блок подготовки газов; 2 – термостат; 3 – испаритель; 4 – делитель потока; 5 и 6 – полые колонки; 7 – термокондуктометрический детектор; 8 – измерительная камера; 9 и 10 – терморезисторы; 11 – сравнительная камера; 12 – неравновесный мост; 13 – блок управления; 14 – самописец; 15 и 16 – штуцеры; 17 – синтезатор озона

температуру испарителя, соединительных трубопроводов и реактора поддерживали не ниже температуры конца кипения бензина. Как известно, бензин представляет собой многокомпонентное вещество с пределами выкипания от 30 до 200 °С, поэтому с целью получения пара, в котором представлены все фракции, включая и концевые, необходимо поддерживать температуру парогазовой смеси на уровне конца кипения бензина. С целью исключения возможности конденсации отдельных фракций и искажения состава парогазовой смеси нижний предел температуры анализа был выбран с относительно большим запасом (примерно на 40...50 °С большим) [7].

Исследование проводилось на установке, собранной на базе хроматографа ЛХМ-80 по схеме, приведенной на рис. 1.

Анализируемую пробу бензина вводили в поток газа-носителя обычным способом с помощью шприца объемом 1 мкл через испаритель 3. Образовавшаяся парогазовая смесь поступает в делитель потока 4. Делитель потока применен с целью уменьшения объема и обеспечения большей точности дозирования малых объемов парогазовой смеси, поступающей к терморезистору. При этом часть парогазовой смеси с потоком в соотношении 1:20 направляется в измерительную камеру 8 через полую колонку 5, которая служит для создания небольшого интервала времени между вводом дозы и поступлением ее в камеру 8, необходимого для завершения переходных процессов, связанных с вводом дозы. При поступлении парогазовой смеси бензина в камеру 8 бензин активно взаимодействует с атомарным кислородом, образовавшимся путем термического разложения озона на поверхности нагретого терморезистора 9. В ходе реакции атомарного кислорода с бензином выделяющееся тепло приводит к нагреванию терморезистора 9 и к изменению его сопротивления. Это вызывает разбаланс неравновесного моста 12, сигнал которого через блок управления 13 регистрируется самописцем 14 в форме пика. Высота сигнала H (в милливольтках) в форме пика служит мерой октанового числа бензинов.

С целью подтверждения работоспособности предлагаемого метода эксперименты проводи-

лись с контрольными смесями, приготовленными в соответствии с ГОСТ 8226–2015, и различными смесями бензинов, аттестованными исследовательским методом с октановыми числами 76 и 93 на нефтеперерабатывающем заводе. Анализ проводился при следующих условиях: расход газа-носителя — 9 л/ч; расход озонсодержащего газа — 5 л/ч; температура термостата — 200 °С; ток детектора — 130 мА; объем дозы анализируемого бензина — 1 мкл; диапазон измерения разбаланса моста — 0...30 мВ; потребляемая мощность, включая расход на термостатирование, — 1000 Вт; время на проведение анализа — 1...2 мин.

Результаты анализов сравнения ОЧ контрольных топлив, приготовленных по ГОСТ 8226–2015 (стр. 27, табл. А.11, двигатель УИТ-85), с ОЧ, аттестованными исследовательским методом, представлены в табл. 1.

На рис. 2 представлен градуировочный график, построенный по результатам анализа между высотой сигнала H и октановым числом для контрольных смесей, аттестованных исследовательским методом, и контрольного топлива по ГОСТ 8226–2015 с известными значениями октанового числа, приведенными в табл. 1. По оси ординат отложены сигналы анализатора (амплитуда импульса H в милливольтках), а по оси абсцисс — октановое число.

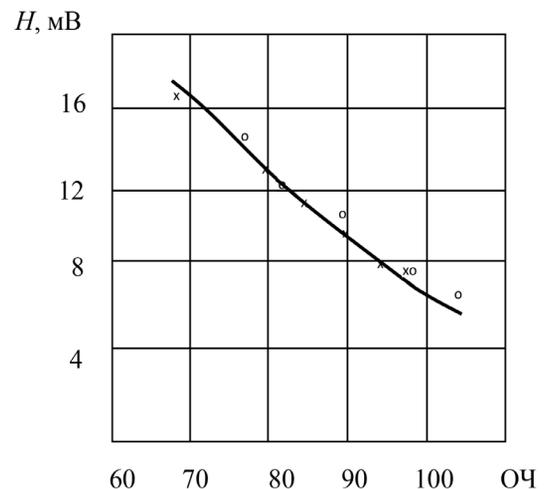


Рис. 2. Градуировочный график: о – контрольное топливо; х – топливо, аттестованное исследовательским методом

Таблица 1

Бензины, аттестованные исследовательским методом		Контрольное топливо по ГОСТ 8226–2015	
Октановое число	Сигнал детектора, мВ	Октановое число	Сигнал детектора, мВ
1	2	3	4
68,0	16,95	–	–
76	14,48	76	14,16
79,4	12,67	81	12,15
84,5	10,75	88	9,67
89,6	8,83	–	–
93	7,73	93,6	7,53
98,0	7,08	–	–
–	–	103,8	6,0

В табл. 2 приведены результаты анализов образцов топлив, полученные стандартными методами и предлагаемым способом, а также абсолютная погрешность $\Delta = \text{ОЧ}^* - \text{ОЧ}$ определения октанового числа.

Таблица 2

Октановое число, определяемое исследовательским методом, ОЧ	Октановое число, определяемое предлагаемым способом, ОЧ*	$\Delta = \text{ОЧ}^* - \text{ОЧ}$
68,0	70	+2,0
76	75,0	-1
79,4	80,0	+0,6
84,5	85,0	+0,5
89,6	91,0	+0,4
93	94	+1
98,0	96,0	-2,0

Сопоставляя полученные значения октановых чисел, приведенных в табл. 2, видим, что погрешность предлагаемого метода составляет около $\pm 2\%$.

Заключение

Показано, что реакция атомарного кислорода с молекулами бензина в сочетании с терморезистором, используемым в качестве нагретой поверхности, и одновременно с чувствительным элементом позволяет осуществлять определение октанового числа бензинов по тепловому эффекту реакции окисления при более низкой температуре.

Метод может быть использован для определения октанового числа бензинов в лабораторных и промышленных условиях.

Использование предлагаемого метода позволяет определять октановые числа бензинов в широком диапазоне при температурах термостата на 50...100 °С ниже, чем температура термостата в известных анализаторах октанового числа, и сокращать время на проведение анализа до 2 мин.

Список литературы

1. ГОСТ 511–2015. Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа.
2. ГОСТ 8226–2015. Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа.
3. Гуреев А.А., Довлатов И.А. Определение октанового числа по параметрам реакции холодно-пламенного окисления углеводородов //Химия и технология топлив и масел. 1986. № 3. С. 34.
4. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. Москва: Наука, 1974. 322 с.
5. Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д. Озон и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. Луганск: СТИ, 2004. С. 20.
6. Азим-заде А.Ю., Фарзани Н.Г., Илясов Л.В., Мамедов Г.М. Способ определения октанового числа бензинов: А.с.1774241 СССР; опубл. 1992, Бюл. № 41.
7. Френкель Б.А. Автоматизация экспериментальных установок. Москва: Химия, 1980. С. 368.

Статья рекомендована к публикации доктором технических наук, старшим научным сотрудником Г.Ю. Народницким