

УДК 665.7.038.3

ПРИМЕНЕНИЕ РЕАКТОРНОГО ОКТАНОМЕТРА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЛИЯНИЯ ПРИСАДОК НА ОКТАНОВОЕ ЧИСЛО УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА И ОТРАБОТКИ РЕЦЕПТУРЫ СМЕШЕНИЯ ТОВАРНОГО БЕНЗИНА

Астапов В.Н., Сизова Н.А.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет»,
Самара, e-mail: rector@samgtu.ru

Настоящая статья посвящена разработке и исследованию характеристик октанометра «ОКА-1» и параметров реакции холодного пламенного окисления (РХПО) товарных бензинов в реакторе. В реакторе РХПО углеводородов бензина сопровождаются повышением давления и температуры. Измеряя эти параметры, при достижении их максимальных значений с момента ввода пробы, можно с достаточной степенью точности определить детонационную стойкость бензина. В статье приведены экспериментальные контрольные измерения октанового числа бензинов и показана погрешность измерения. Для исследования параметров РХПО с целью определения корреляционных связей между параметрами реакции холодного пламенного окисления и детонационной стойкости углеводородов, использована схема реакторного октанометра «ОКА-1». В качестве индикаторного компонента, содержащегося в продуктах РХПО, был выбран СО. Термохимический детектор реагирует на содержание СО в продуктах окисления, полученный от детектора сигнал регистрируется милливольтметром. Измеряя содержание газа СО в продуктах окисления, можно исследовать влияние различных присадок на детонационную стойкость товарных бензинов и использовать данный октанометр при разработке рецептур смешения товарных бензинов.

Ключевые слова: реактор, реакция холодного пламенного окисления, октановое число, детонационная стойкость, горение, октанометр, рецептура смешения товарного бензина

OCTANE REACTOR APPLICATION FOR STUDY OF ADDITIVES INFLUENCE ON OCTANE NUMBER OF HYDROCARBON FUEL AND MIXTURE RECIPE PROCESSING OF COMMERCIAL GASOLINE

Astapov V.N., Sizova N.A.

Samara State Technical University, Samara, e-mail: rector@samgtu.ru

The present article is devoted to the development and investigation of the OKA-1 octanometer characteristics and the parameters of the cold-flame oxidation reaction (CFOR) of commercial gasolines in the reactor. In the reactor CFOR of gasoline hydrocarbons, accompanied by an increase in pressure and temperature. By measuring these parameters, when their maximum values are reached from the moment of sampling, it is possible to determine the detonation resistance of gasoline with sufficient accuracy. The article presents experimental control measurements of the gasoline octane ratings and shows the measurement error. In order to study the CFOR parameters for the purpose of determining the correlation between the parameters of the reaction of cold flame oxidation and the detonation resistance of hydrocarbons, the OKA-1 reactor octanometer scheme was used. As an indicator component contained in CFOR products, CO was selected. The thermochemical detector reacts to the CO content in the oxidation products, the signal received from the detector is recorded by a millivoltmeter. By measuring the CO gas content in oxidation products, it is possible to study the effect of various additives on the detonation resistance of commercial gasolines and to use this octanometer in recipes developing for commercial gasolines blending.

Keywords: reactor, cold flame oxidation reaction, octane number, detonation resistance, combustion, octanometer, recipe for commercial gasoline blending

Реакторный октанометр на основе реакции холодного пламенного окисления бензинов «ОКА-1»

По результатам теоретических исследований [1] разработано устройство [3] для определения октанового числа товарного бензина (октанометр), основанное на реакции холодного пламенного окисления под воздействием температуры (280–350 °С) в реакторе. Устройство (рис. 1) содержит непосредственно реактор, со встроенным в стенки реактора нагревателем. Реактор имеет один впускной и один выхлопной клапаны. Через впускной клапан устройство для дозирования вводит анализируемый продукт в камеру реактора, через

воздушный патрубок поступает в камеру воздух. Продукты окисления выбрасываются через выхлопной клапан. Работой и калибровкой октанометра управляет программируемый контроллер (МПК) на базе ОМ ЭВМ К1816ВЕ51. В состав контроллера входят: коммутатор, служащий для опроса датчика давления и датчика температуры, аналого-цифровой преобразователь (АЦП), блок памяти программ и данных, устройство для дозирования анализируемого продукта, ЦАП и регулятор температуры реактора, блок индикации текущего октанового числа, таймер и последовательный интерфейс для связи со станцией смешения или персональным компьютером.

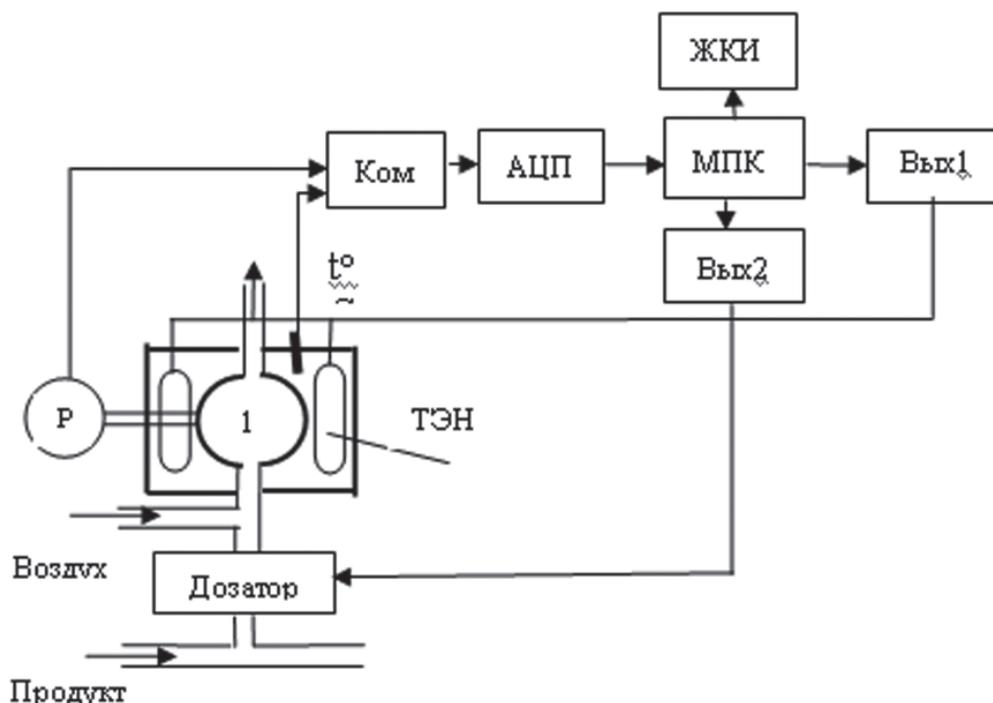


Рис. 1. Функциональная схема октанометра «ОКА-1»

Октанометр по существу является интеллектуальным датчиком октанового числа товарных бензинов, и его работа осуществляется следующим образом [2].

С помощью устройства для дозирования в интервале в 1 минуту в реактор вводится анализируемый продукт в объеме 1–1,2 мл, где он смешивается с воздухом в количестве 0,113–0,12 м³, расход топлива и воздуха зависит от объема реактора.

Температура реактора регулируется с помощью регулятора температуры и контролируется термодатчиком. Заданная температура реактора устанавливается предварительной калибровкой топлив с известной октановой характеристикой.

Под воздействием температуры (290–350 °С) происходит реакция холодного окисления, в результате которой давление в реакторе является почти экспонентной зависимостью от октанового числа.

Давление в реакторе измеряется высокоточным быстродействующим датчиком давления, выходной аналоговый сигнал которого АЦП преобразует в цифровой код, который считывается ОМ ЭВМ. Процессор через коммутатор опрашивает термодатчик для уточнения температуры реактора и из памяти данных, где хранятся таблицы соответствия октановых чисел давлению и температуре, считывает измеренное октановое

число и результат выдает на цифровой блок индикации и через интерфейс ИРПС на ПК станции смешения. Промежуточные значения октановых чисел определяются методом интерполяции.

Калибровка устройства проводится на эталонных топливах. Для этого готовят три первичных эталонных топлива, два из которых имеют крайние значения диапазона заданного октанового числа эталонного топлива, а третье имеет заданное октановое число равное топливу с заданной станции смешения. С помощью данных эталонных топлив определяется таблица соответствия октанового числа давлению и температуре реактора, данные которой заносятся в память данных. В малых диапазонах это будет пропорциональная зависимость.

Затем испытывается топливо с данной станции смешения, в этом случае температура реактора устанавливается регулятором температуры, такая чтобы след кривой испытываемого топлива совпал с данными эталонного топлива, записанного в память данных. В дальнейшем устройство должно работать при определенной таким образом температуре реактора.

Экспериментальные данные при калибровке (табл. 1) и технические характеристики «ОКА-1» на основе РХПО приведены ниже.

Таблица 1

Данные при калибровке «ОКА-1» на основе РХПО

Эталон Изооктан-70 %, $t_{\text{реактора}}^{\circ} = 300^{\circ}\text{C}$		Эталон Изооктан-72 %, $t_{\text{реактора}}^{\circ} = 300^{\circ}\text{C}$		Эталон Изооктан-76 %, $t_{\text{реактора}}^{\circ} = 300^{\circ}\text{C}$		Эталон Изооктан-78 %, $t_{\text{реактора}}^{\circ} = 300^{\circ}\text{C}$	
$P_{\text{пр}}$, кг/см ²	$P_{\text{р}}$, кг/см ²	$P_{\text{пр}}$, кг/см ²	$P_{\text{р}}$, кг/см ²	$P_{\text{пр}}$, кг/см ²	$P_{\text{р}}$, кг/см ²	$P_{\text{пр}}$, кг/см ²	$P_{\text{р}}$, кг/см ²
1,90	4,60	1,95	4,80	1,90	5,15	2,00	5,55
1,90	4,65	1,95	4,75	1,90	5,20	2,05	5,50
1,80	4,60	1,95	4,72	1,95	5,10	2,05	5,46
1,85	4,65	1,90	4,73	1,95	5,20	2,00	5,52
1,95	4,60	1,90	4,70	1,98	5,20	2,00	5,60
1,95	4,55	1,90	4,85	2,00	5,20	2,07	5,52
Среднее давление	4,605		4,785		5,175		5,557

Технические характеристики октанометра «ОКА-1»:

Напряжение питания нагревателя, U	220 В
Ток нагревателя, I :	5 А
Мощность нагревателя, P :	1,1 кВА
Минимальное давление воздуха, $P_{\text{в}}$:	3,8 кг/см ³
Расход воздуха, $Q_{\text{в}}$:	0,11–0,12 м ³ /мин.
Отбор пробы, $Q_{\text{пр}}$:	1 мл/мин.
Из обводной линии с расходом, $Q_{\text{л}}$:	100 мл/мин.
Время отклика октанометра, $T_{\text{отк}}$:	1 мин.

Погрешность определения октанового числа для данного метода зависит от погрешности измерения давления в реакторе. За величину измерения давления принимаем среднее значение из десяти опытов.

В отличие от диэлектрического для калибровки октанометра на основе РХПО используют первичные эталоны октанового числа. Таким образом, погрешность калибровочной модели зависит только от погрешности измерений параметров реакции холодного окисления эталонных топлив: температуры нагрева реактора и давления в реакторе.

С учетом погрешности калибровочной модели для суммарной погрешности получим

$$\Delta = \pm \sqrt{\Delta_p^2 + \Delta_M^2}. \quad (1)$$

Если пренебречь погрешностью Δ_M калибровочной модели, то основная погрешность реакторного октанометра будет определяться только погрешностью измерения давления в реакторе Δ_p . Погрешностью измерения температуры также пренебрегаем, так как при эксперименте было отмечено,

что незначительные изменения температуры в реакторе своеобразно влияют на давление в реакторе в момент реакции.

Для повышения точности за величину измерения давления принимаем среднее значение из десяти опытов.

Погрешность косвенного измерения величины Q_x зависит от погрешности всех прямо измеренных величин, входящих в уравнение связи

$$Q_x = Q_{P_0} + \frac{(P_x - P_0) \cdot (Q_1 - Q_0)}{P_1 - P_0}, \quad (2)$$

а также от погрешности вычислений. Погрешности вычисления в большинстве практических случаев можно устранить.

Проведем вычисления погрешности при конкретных значениях измерения октанового числа бензинов 70 и 78 о.е.

В табл. 2 приведены экспериментальные контрольные измерения бензина с октановым числом 70 и 78 о.е. Данные калибровки на эталонных топливах «изооктан и n-гептан» в табл. 1.

Таблица 2

Контрольные измерения давления РХПО в реакторе

Контрольный бензин с октановым числом 70 и 78 о.е. $T_{\text{реактора}}^{\circ} = 290^{\circ}\text{C}$											Среднее давление
$P_{\text{р}}$, кг/см ²	4,65	4,50	4,55	4,60	4,70	4,65	4,65	4,60	4,58	4,65	4,613
$P_{\text{р}}$, кг/см ²	5,53	5,50	5,49	5,51	5,59	5,51	5,54	5,67	5,56	5,59	5,549

Погрешность измерения, которая складывается из инструментальной и случайной погрешностей, определим по методике предложенной в [5, 6, 7].

Окончательный результат измерений представим в виде

$$Q_{70} = 70,08 \pm 0,17 \text{ о.ед.};$$

$$\delta_{70} = 0,25\%; \quad \alpha = 0,95;$$

$$Q_{78} = 77,96 \pm 0,039 \text{ о.ед.};$$

$$\delta_{78} = 0,05\%; \quad \alpha = 0,95,$$

где δ – относительная погрешность; α – заданная доверительная вероятность.

Данный метод измерения октанового числа товарных бензинов единственный из всех электрофизических методов может претендовать на замену метода на двигателе внутреннего сгорания. Так как работа октанометра для контроля октанового числа бензинов основана на измерении параметров реакции холоднопламенного окисления, калибруется на гостированных эталонных бензинах и имеет высокую точность измерения.

Определение октанового числа бензинов по одному и единственному параметру реакции холоднопламенного окисления (давлению) есть решение задачи в первом приближении. Однако экспериментальные данные показывают, что такое решение вполне обеспечивает измерение октанового числа с погрешностью менее половины октановой единицы, а именно от 0,17 до 0,04 о.ед. Стандарты России требуют измерения октанового числа с погрешностью до половины октановой единицы.

Измеряя температуру реакции холоднопламенного окисления топлива в реак-

торе и содержание газа CO в продуктах окисления, можно исследовать влияние различных присадок на детонационную стойкость товарных бензинов и использовать данный октанометр при разработке рецептов смешивания товарных бензинов.

Влияние присадок на октановое число углеводородного топлива

Основным конструктивным элементом приборов для исследования реакций холоднопламенного окисления (РХПО) является реактор, в котором поддерживается температура на уровне 280–350 °С. Наличие связи характеристик РХПО с детонационной стойкостью бензина показано в [1].

Пробы испытуемого бензина вводятся в реактор с помощью дозирующего устройства. В реакторе в присутствии кислорода проходят РХПО углеводородов бензина, которые сопровождаются повышением давления и температуры. Измеряя эти параметры или время достижения их максимальных значений с момента ввода пробы, можно с достаточной степенью точности определить детонационную стойкость бензина. Также установлена связь между величиной октанового числа бензинов и количеством кислорода, расходуемого на РХПО углеводородов [8].

Давление, возникающее в нагретом реакторе, при возникновении РХПО пропорционально октановому числу бензина [3].

Для исследования параметров РХПО с целью определения корреляционных связей между параметрами реакции холоднопламенного окисления и детонационной стойкости углеводородов, используя схему реакторного октанометра «ОКА-1» по патенту [3], создали установку (рис. 2).

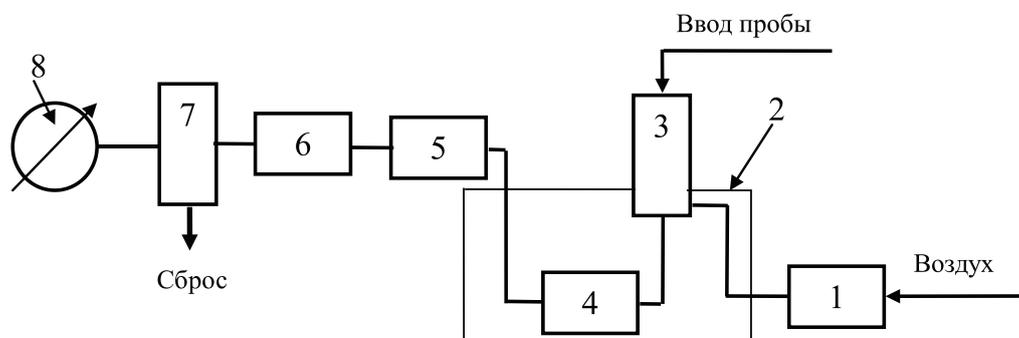


Рис. 2. Блок-схема прибора:
1 – фильтр; 2 – термостат; 3 – инжектор; 4 – реактор; 5 – фильтр; 6 – хроматографическая колонка для разделения продуктов окисления; 7 – детектор; 8 – милливольтметр

В ней газ-носитель (воздух), очищенный от следов влаги в фильтре 1, через термостат 2 поступает в инжектор 3. Расход газа носителя составляет 12 мл/мин. Испытуемый образец бензина с помощью микрошприца (объем пробы 1 мкл) вводится через инжектор в поток газа-носителя, который переносит пробу в реактор 4. Реактор представляет собой трубку из нержавеющей стали диаметром 14 мм, длиной 60 мм. В реакторе при температуре 350 °С проходят РХПО углеводородов. Продукты окисления поступают последовательно в фильтр-поглотитель 5, хроматографическую колонку 6 и далее в детектор 7. В фильтре-поглотителе поглощаются CO_2 и различные углеводороды, являющиеся продуктами неполного окисления компонентов бензина. В качестве индикаторного компонента, содержащегося в продуктах РХПО, был выбран CO . Термохимический детектор реагирует на содержание CO в продуктах окисления, полученный от детектора сигнал регистрируется милливольтметром. Выбранные расход газ-носителя и температура реактора обеспечивают невзрывной характер окисления углеводородов и максимальное значение величины-отклика, детектора. Для идентификации CO применяли поверочные газовые смеси в баллонах [4].

Для исследований путем смешивания изооктана и н-гептана были приготовлены эталонные топлива с октановыми числами в диапазоне 70–100 ед. [1]. Изменение величины отклика детектора на содержание CO в зависимости от октанового числа эталонных топлив представлено на рис. 3.

Из рисунка видно, что между детонационной стойкостью эталонных топлив и величиной отклика детектора существует линейная зависимость ($r = 0,992$). Причем продукты окисления изооктана (октановое число изооктана равно 100 ед.) характеризуются минимальным содержанием окиси углерода.

Данные эксперимента подтверждают тот факт, что чем больше скорость образования перекисей в данной топливно-воздушной смеси, тем скорее будет достигнута предельная концентрация и возникнет взрывное сгорание, тем раньше нормальное распространение пламени перейдет в детонационное. Склонность к окислению углеводородов различного строения неодинакова, поэтому самым важным фактором, влияющим на возникновение и интенсивность детонации, является химический состав топлива: чем больше в топливе углеводородов, образующих в условиях холоднопламенного окисления значительное количество перекисей, тем быстрее смесь насытится активными частицами, тем скорее появится детонация. Было установлено, что чем интенсивнее идет процесс предпламенного окисления, тем ниже детонационная стойкость испытуемого бензина.

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) широко применяется для повышения октанового числа товарных бензинов и улучшения их экологических характеристик. Выполненные исследования показали, что между содержанием МТБЭ в бензине и CO в продуктах РХПО этого бензина также наблюдается линейная зависимость (рис. 4).

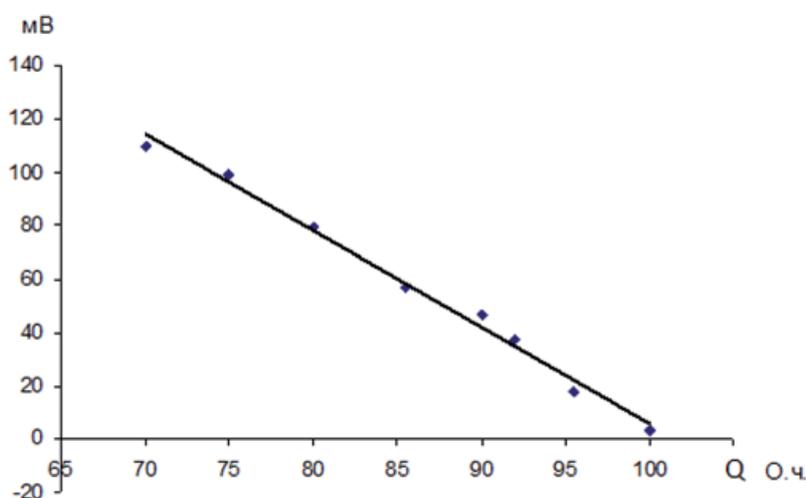


Рис. 3. Связь величины отклика детектора с октановым числом эталонных топлив

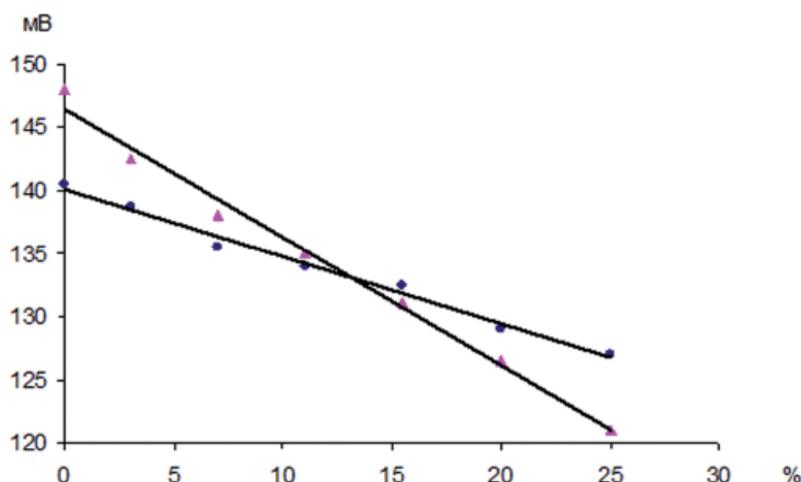


Рис. 4. Зависимость величины отклика детектора СО от содержания МТБЭ в бензине:
● – риформат; ▷ – гидрогенизат

Зависимости на рис. 5 показывают, что между содержанием МТБЭ в различных бензинах и СО в продуктах РХПО этих бензинов наблюдается также различная линейная зависимость. То есть увеличение содержания МТБЭ в различных бензинах также линейно повышает октановое число данного бензина, но в различных пропорциях. Данный факт подтверждает наличие корреляционных связей между параметрами РХПО и детонационной стойкостью углеводородов.

Проведенные исследования позволяют использовать реакторный октанометр, при наличии хроматографической колонки, для изучения влияния различных присадок на октановое число углеводородного топлива и, в конечном результате использовать в информационно-измерительной системе (ИИС) для отработки рецептуры смешения товарного бензина.

Список литературы

1. Астапов В.Н. Математическая модель оценки детонационной стойкости бензинов по реакции холоднопламенного окисления бензинов в реакторе // *Фундаментальные исследования*. – 2015. – № 11–6. – С. 1077–1081.
2. Астапов В.Н. Методологические и схематехнические решения в системах контроля и управления на нефтеперерабатывающем заводе. – Самара: Изд-во СНЦ РАН, 2006. – 286 с.
3. Астапов В.Н. Устройство для определения октанового числа бензинов // Патент № 1714476 СССР. – Бюл. № 7, 1992.
4. Берлизов Ю.С., Гончар А.В. и др. Связь детонационной стойкости углеводородов с составом продуктов их окисления // *Вопросы химии и химической технологии*. – Киев, 2003. – № 3. – С. 145–147.
5. Брянский Л.Н., Дойников А.С. Краткий справочник метролога. – М.: Изд-во стандартов, 1991. – 79 с.
6. Емельянов В.А. и др. Методы обработки результатов измерений в лаборатории физпрактикума. – Минск.: Бестпринт, 1997. – 90 с.
7. Тойберт П. Оценка точности результатов измерений. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 88 с.
8. *Analytical Chem.* –1989. – Vol . 61, № 4. – P. 313–320.