

УДК 662.767

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ С ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА

© 2010 Б. В. Скворцов, Е. А. Силов, А. В. Солнцева

Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва
(национальный исследовательский университет)

Рассматривается компонентный состав углеводородных топлив и их связь с детонационными и электрическими характеристиками. Вычислены предельно возможные и средневзвешенные диапазоны изменения диэлектрических проницаемостей стандартных марок бензинов при наличии различных присадок.

Компонентный состав топлив, детонационная стойкость, геометрические параметры, алгоритмы обработки.

По составу автомобильные бензины представляют собой смесь компонентов, получаемых в результате различных технологических процессов: прямой перегонки нефти, каталитического риформинга, каталитического крекинга и гидрокрекинга вакуумного газойля, изомеризации прямогонных фракций, алкилирования, ароматизации термического крекинга, висбрекинга, замедленного коксования. Марка бензина определяется компонентным составом и технологической производств.

Базовым компонентом для выработки автомобильных бензинов являются обычно бензины каталитического риформинга или каталитического крекинга. Бензины каталитического риформинга характеризуются низким содержанием серы, в их составе практически отсутствуют олефины, поэтому они стабильны при хранении. Однако повышенное содержание в них ароматических углеводородов с экологической точки зрения является лимитирующим фактором. К их недостаткам также относится неравномерность распределения детонационной стойкости по фракциям. В составе бензинового фонда России доля компонента каталитического риформинга превышает 50%.

Бензины каталитического крекинга характеризуются низкой массовой долей серы, октановыми числами (ОЧ) по исследовательскому методу (ИМ) 90-93

единицы. Содержание в них ароматических углеводородов составляет 30-40 %, олефиновых – 25-35 %. В их составе практически отсутствуют диеновые углеводороды, поэтому они обладают относительно высокой химической стабильностью. По сравнению с бензинами каталитического риформинга для бензинов каталитического крекинга характерно более равномерное распределение детонационной стойкости по фракциям. Поэтому в качестве базы для производства автомобильных бензинов целесообразно использовать смесь компонентов каталитического риформинга и каталитического крекинга.

Бензины таких термических процессов, как крекинг и замедленное коксование имеют низкую детонационную стойкость и химическую стабильность, высокое содержание серы и используются только для получения низкооктановых бензинов в ограниченных количествах.

При производстве высокооктановых бензинов используются алкилбензин, изооктан, изопентан и толуол. Бензины АИ-95 и АИ-98 обычно получают с добавлением кислородсодержащих компонентов: метилтрет-бутилового эфира (МТБЭ) или его смеси с трет-бутанолом, получившей название фэтерол. Введение МТБЭ в бензин позволяет повысить полноту его сгорания и равномерность распределения детонационной стойкости по фракциям. Максимально допустимая концентрация

МТБЭ в бензинах составляет 15 % из-за его относительно низкой теплоты сгорания и высокой агрессивности по отношению к резинам.

К бензинам вторичных процессов, содержащим непредельные углеводороды, для их стабилизации и обеспечения требований по индукционному периоду разрешается добавлять антиокислители Агидол-1 или Агидол-12. Примерные компонентные составы автомобильных бензинов различных марок приведены в таблице 1, составленной по результатам анализа литературы [1-10].

В таблице 1 в скобках указаны средние значения соответствующих параметров. Нормированная доля каждой технологической составляющей A_i в конкретной марке бензина определялся по формуле [2]:

$$A_{H(j)} = K_H \cdot A_j, \tag{1}$$

где A_j – компонентный состав по технологическим составляющим бензина, $j = 1 \dots 9$ – номер строки в таблице 1; K_H – нормирующий коэффициент, определяемый по формуле

$$K_H = \frac{1}{\sum_j A_j}, \tag{2}$$

вытекающей из условия

$$K_H \cdot \sum A_j = 1, \tag{3}$$

так как сумма долевого содержания всех технологических компонентов в каждой марке бензина не должна превышать 1.

Простое суммирование долевого содержания по возможным значениям компонентов таблице 1 не обязательно равно 1. Диэлектрическая проницаемость ε и октановое число Ω по маркам бензинов, получаемых без применения антидетонационных присадок, определяются по формулам [11]:

$$\varepsilon = \sum_j A_{H(j)} \varepsilon_j, \tag{4}$$

$$\Omega = \sum_j A_{H(j)} \Omega_j. \tag{5}$$

Из таблице 1 видно, что нужное октановое число по маркам бензинов достигается за счёт сочетания различных компонентов и технологий, сочетание которых случайно. Поэтому для вычисления диэлектрических проницаемостей товарных бензинов через компонентный состав разработана программа для ЭВМ, основанная на статистических выборках возможных комбинаций компонентного состава и соответствующих им диэлектрических проницаемостей и октановых чисел. Вычисленные предельно возможные и средневзвешенные диапазоны изменения диэлектрических проницаемостей стандартных марок бензинов при наличии различных присадок приведены в таблице 2. Анализ таблицы 2 показывает, что диэлектрические проницаемости этилированных бензинов на 0,6 – 1,5% ниже диэлектрических проницаемостей неэтилированных бензинов, что объясняется малой концентрацией октаноповышающей добавки – тетраэтилсвинца, добавление которого по массе столь мало (0,02%), что не может повлиять на диэлектрическую проницаемость смеси.

Таблица 1. – Предельные компонентные составы автомобильных бензинов (%) и их детонационные и электрические характеристики

j	Компонент	Процентное содержание компонентов в конкретных марках бензинов							Параметры		
		A-76 (A-80)	A-76*	AI-91	A-92	A-92*	AI-95	AI-98	ε	$\varepsilon', \times 10^{-4}$	ОЧ (ИМ)
1	Бензин каталитического реформинга мягкого режима (A ₁)	0-80 (60)	0-70 (65)	0-90 (75)	0-88 (74)	0-100 (75)	-	-	2,09-2,17 (2,13)	186	74-87 (80,5)

2	Бензин каталитического риформинга жесткого режима (A ₂)	-	-	0-100 (70)	0-100 (70)	0-40 (25)	0-90 (47,5)	0-88 (56,5)	2,18- 2,23 (2,205)	188	90-95 (92,5)
3	Ксилольная фракция (A ₃)	-	-	0-20 (15)	0-30 (20)	-	0-40 (30)	0-40 (30)	2,26- 2,33 (2,295)	482	100-105 (102,5)
4	Бензин каталитического крекинга (A ₄)	0-80 (50)	0-60 (35)	0-85 (47,5)	0-85 (47,5)	0-85 (47,5)	0-50 (30)	0-20 (15)	2,13- 2,21 (2,17)	181	83-92 (87,5)
5	Бензин прямой перегонки (A ₅)	0-60 (40)	0-100 (70)	0-20 (15)	0-20 (15)	0-80 (95)	-	-	1,85- 2,06 (1,955)	113	47-75 (61)
6	Алкилбензин (A ₆)	-	-	0-20 (12,5)	0-20 (12,5)	-	0-35 (22,5)	0-50 (32,5)	2,20- 2,23 (2,215)	-	92-95 (93,5)
7	Гидростабилизированный бензин пиролиза (A ₇)	0-35 (22,5)	0-20 (15)	0-30 (20)	0-30 (20)	0-30 (20)	10-20 (15)	10-20 (15)	2,21- 2,27 (2,24)	-	93-99 (96)
8	Бензин коксования (A ₈)	0-5 (3)	0-10 (7,7)	-	-	-	-	-	1,85- 2,04 (1,945)	-	53-73 (63)
9	Газовый бензин (A ₉)	0-10 (7,5)	0-10 (7,5)	0-10 (7,5)	0-10 (7,5)	0-10 (7,5)	-	-	2,10- 2,13 (2,115)	-	80-83 (81,5)
Разрешённые присадки									Антидетонационные присадки		
10	Толуол	-	-	0-7	0-10	-	0-15	0-15	2,379	0,9	105-109
11	Изооктан	-	-	-	-	-	0-15	0-15	1,936	-	100
12	Бутаны+изопентан	1-7	1-5	1-10	0-10	1-7	0-10	0-10	1,87	-	94-96
13	МТБЭ	<=8	-	0-12	0-12	-	0-15	0-11	2,05	-	125-135
14	МТАЭ	-	-	0-10	0-10	-	0-10	0-11	2,03	-	108
15	Метанол	-	-	0-3	0-3	0-3	0-3	0-3	2,51	-	111
16	Этанол	-	-	0-5	0-5	-	0-5	0-5	2,52	-	108
17	трет-Бутанол	-	-	0-7	0-7	-	0-7	0-7	10,65	-	106
18	втор-Бутанол	-	-	0-9	0-9	-	0-9	0-9	10,71	-	110
19	Фэтэрол (Октан – 115)	-	0,02	-	0-10	0,02	0-10	0-10	7,82	-	115
Нерекомендованные присадки									Нерекомендованные (запрещенные) присадки		
20	Марганцевые антидетонаторы МТЦ и МЦТМ	-	0,02	-	-	0,02	-	-	2,55	-	-
21	Ферраценовая присадка «Октан-максимум»	-	0,02	-	-	0,02	-	-	2,92	-	-
22	ТЭС (тетраэтилсвинец)	-	0,02	-	-	0,02	-	-	3,75	-	-

Таблица 2. – Диапазоны изменений диэлектрических проницаемостей по маркам бензинов с учётом средненормированного компонентного состава

Марка бензина	A-76 (A-80)	A-76*	АИ-91	A-92	A-92*	АИ-95	АИ-98
Допустимый диапазон октановых чисел	79,5-80,5	79,5-80,5	90,5-91,5	91,5-92,5	91,5-92,5	94,5-95,5	97,5-98,5
Допустимый диапазон ϵ	2,007-2,010	-	2,059-2,065	2,065-2,071	-	2,085-2,092	2,107-2,115
Нормированное значение ϵ	2,009	-	2,062	2,068	-	2,088	2,111
Предельно возможный диапазон ϵ при наличии присадок							
Без присадок	2,001-2,048	1,994-2,030	2,042-2,089	2,054-2,086	2,020-2,060	2,069-2,113	2,091-2,119
Толуол	-	-	2,046-2,092	2,060-2,119	-	2,073-2,123	2,103-2,167

Изооктан	-	-	-	-	-	2,042-2,108	2,057-2,125
Бутаны + изопентан	1,999-2,043	1,993-2,026	2,043-2,058	2,050-2,079	2,020-2,060	2,033-2,108	2,059-2,121
МТБЭ	2,002-2,044	-	2,031-2,080	2,037-2,086	-	2,047-2,104	2,065-2,129
МТАЭ	-	-	2,042-2,062	2,051-2,085	-	2,069-2,109	2,069-2,129
Метанол	-	-	2,048-2,065	2,059-2,097	2,020-2,060	2,072-2,123	2,099-2,146
Этанол	-	-	2,054-2,066	2,059-2,104	-	2,069-2,132	2,098-2,153
Средневзвешенный диапазон ϵ для бензинов без спиртовых присадок	2,001-2,042	1,993-2,028	2,043-2,072	2,052-2,093	2,020-2,060	2,056-2,117	2,088-2,136
Реальное нормированное значение с учётом присадок	2,022	2,010	2,057	2,072	2,040	2,086	2,107
Дорогостоящие спиртосодержащие присадки							
Марка бензина	АИ-91	АИ-92	АИ-95	АИ-98			
Трет-Бутанол	2,071-2,305	2,071-2,650	2,095-3,002	2,119-2,931			
Фтор-Бутанол	2,070-2,334	2,091-2,968	2,078-3,294	2,120-3,696			
Фэтерол (МТБЭ + трет-бутанол)	2,078-2,447	2,099-3,065	2,081-2,440	2,171-2,540			
Средневзвешенный диапазон ϵ для бензинов со спиртовыми присадками	2,055-2,362	2,087-2,894	2,085-3,046	2,137-3,079			

* – Этилированный. Отметим, что трет-Бутанол, втор-Бутанол и фэтерол являются дорогостоящими спиртосодержащими присадками, и поэтому используются редко.

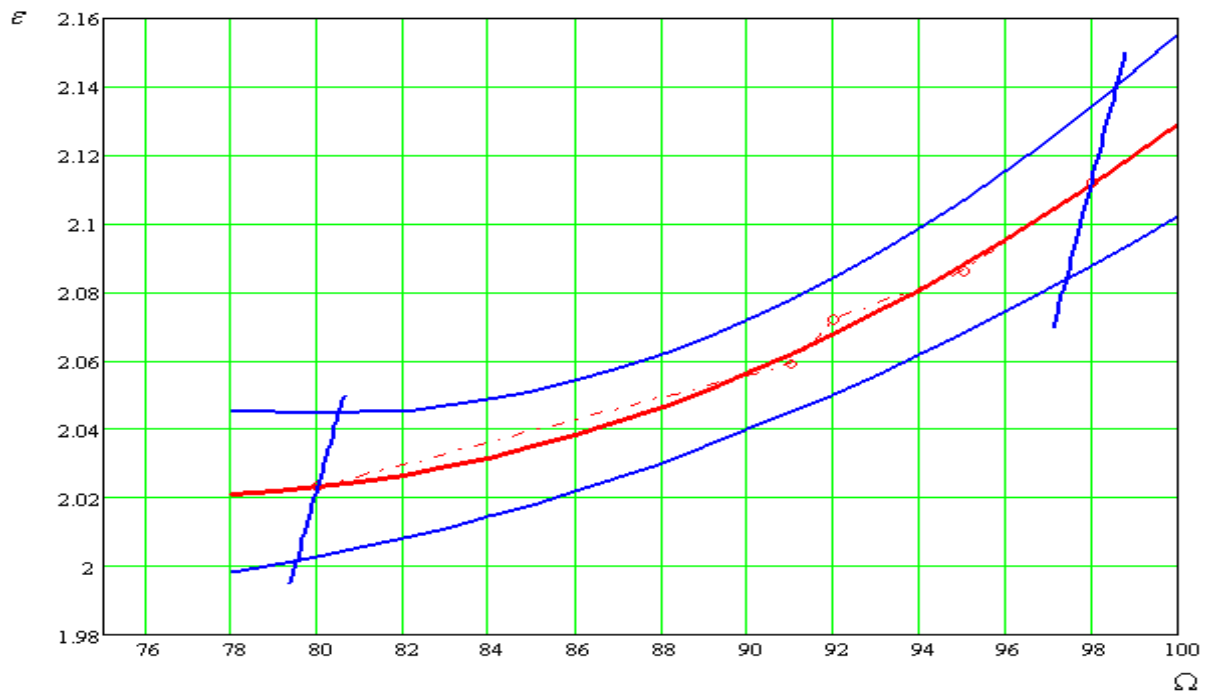


Рис. 1. – Область возможных значений диэлектрических проницаемостей стандартных бензинов

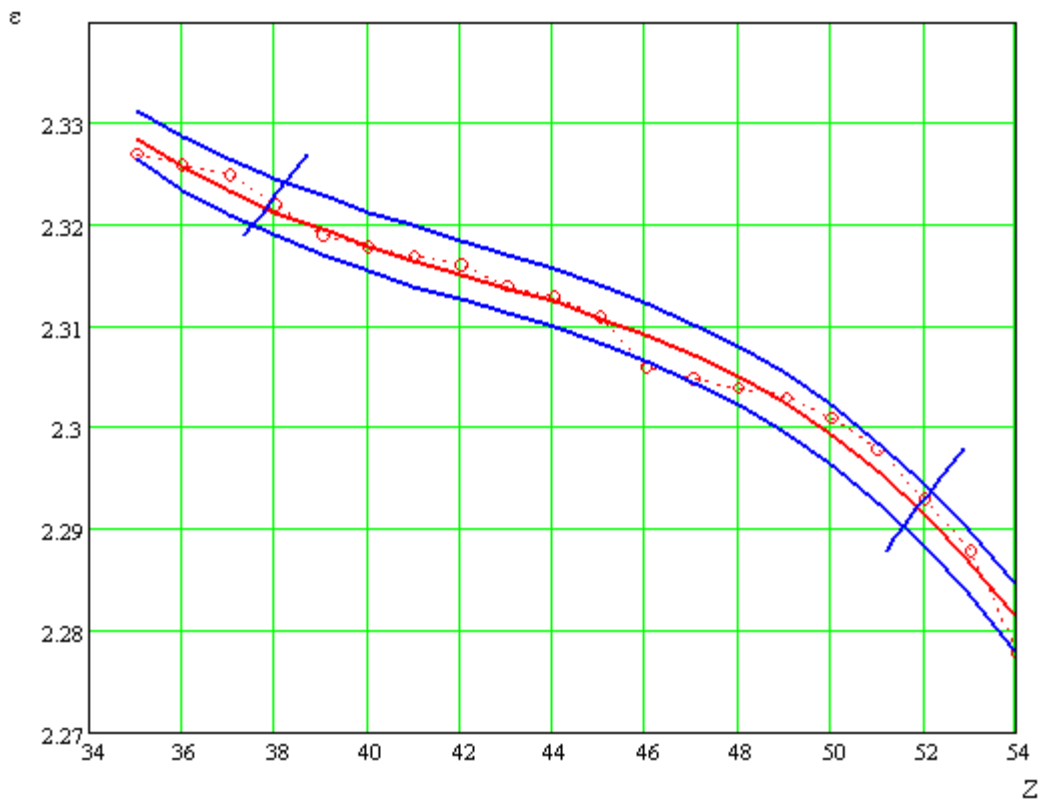


Рис. 2. – Диапазон возможных значений цетановых чисел и диэлектрических проницаемостей стандартных дизельных топлив

На рисунке 1 показано распределение возможных диэлектрических проницаемостей для разных марок бензинов, аппроксимированное по границам диапазонов. Таким образом, выявлено, что октановое число и диэлектрическая проницаемость стандартных бензинов взаимосвязаны в соответствии с графиком на рисунке 2. Среднестатистическая аналитическая зависимость $\varepsilon(\Omega)$ для товарных (стандартных) бензинов имеет вид [11] (средняя линия на рисунке 2):

$$\varepsilon = 3,179 - 0,03\Omega + 1,977 \times 10^{-4} \Omega^2. \quad (6)$$

Полезна также зависимость $\varepsilon(\Omega)$:

$$\Omega = -6,603 \times 10^3 + 6,278 \times 10^3 \varepsilon - 1,470 \times 10^3 \varepsilon^2. \quad (7)$$

Отметим, что полученные графики несколько отличаются по виду и количественным оценкам от аналогичных графиков, приведённых в [1]. Анализ показывает, что метод имеет максимальную чувствительность при измерении октановых чисел в диапазоне от 88 до 93. Из графика

видно, что, начиная с октанового числа 95, чувствительность несколько падает. Это связано с тем, что при получении высокооктановых бензинов применяется изооктан, бутаны и изопентан, которые при большом октановом числе имеют низкую диэлектрическую проницаемость.

Для исследования зависимости цетанового числа и диэлектрической проницаемости дизельных топлив проведём аналогичные сопоставления. Цетановые числа Z и диэлектрическая проницаемость ε компонентов дизельных топлив приведены в таблице 3. Типичный компонентный состав дизельных топлив с цетановым числом и диэлектрической проницаемостью компонентов показан в таблице 4. Диапазоны изменений и средние значения диэлектрических проницаемостей с учётом возможного компонентного состава, приведены в таблице 5. Диапазоны изменений ε по маркам дизельных топлив показаны в таблице 6.

Регрессия по средним значениям табл. 5 определяет аналитическую зависимость между цетановым числом Z и диэлектрической проницаемостью ε [1,11]:

$$\varepsilon = 3,196 - 0,06 \times Z + 1,389 \times 10^{-3} Z^2 - 1,097 \times 10^{-5} Z^3, \quad (8)$$

$$Z = -1,391 \times 10^6 + 1,797 \times 10^6 \varepsilon - 7,737 \times 10^5 \varepsilon^2 + 1,11 \times 10^5 \varepsilon^3. \quad (9)$$

Формулы (8), (9) справедливы в диапазоне цетановых чисел $Z = 37 \div 53$ и отличаются от известных более высокой точностью, так как получены с учётом

статистических вариаций компонентного состава.

Проведённые исследования дают основания сделать вывод о жёсткой среднестатистической зависимости между параметрами детонационной стойкости и диэлектрической проницаемости стандартных углеводородных топлив.

Таблица 3. – Цетановые числа и диэлектрическая проницаемость компонентов дизельных топлив

Углеводороды	Цетановое число, Z	Диэлектрическая проницаемость, ε
Нормальные парафины		
Гептан	56,3	1,835
Октан	63,8	1,942
Декан	76,9	1,986
Додекан	87,6	2,014
Тетрадекан	96,1	2,031
Гексадекан (цетан)	100	2,063
Октадекан	102,6	2,071
Олефиновые		
Октен-1	40,5	2,084
Децен-1	60,2	2,237
Додецен-1	71,3	2,241
Тетрадецен-1	82,1	
Гексадецен (цетен)	84,2	2,285
Октадиен-1	90,0	2,290
Нафтеновые		
Метилциклогексан	20	2,260
Дициклогексан	47,4	2,112
Декалин	42,1	2,099
Ароматические		
Гексаметилбензол	26,0	2,582
α-метилнафталин	0,0	2,664

Таблица 4. – Компонентный состав дизельных топлив и их характеристики

Наименование компонента	Содержание, %	Диапазон цетановых чисел	Диапазон диэлектрических проницаемостей
Алканы, олефины (парафиновые)	10-40	56-102	1,9-2,3
Цикланы (нафтеновые)	20-60	20-47	2,1-2,3
Ароматические	14-30	0-26	2,5-2,7
Присадки (пероксиды, алкилнитраты)	0-0,5	500-600	5-20
Прочие соединения (сера, смолы)	0,1-1,5	0	2,0-5

Таблица 5. – Расчётные значения диэлектрических проницаемостей дизельных топлив с учётом возможного компонентного состава

Цетановое число, Z	Предельный диапазон, ε	Среднее значение, ε _{ср}	Цетановое число, Z	Предельный диапазон, ε	Среднее значение, ε _{ср}
35	2.325-2.330	2.327	45	2.308-2.314	2.311
36	2.324-2.329	2.326	46	2.303-2.309	2.306
37	2.322-2.328	2.325	47	2.302-2.308	2.305
38	2.320-2.326	2.322	48	2.302-2.307	2.304
39	2.316-2.321	2.318	49	2.300-2.306	2.303

40	2.316-2.322	2.318	50	2.298-2.304	2.301
41	2.315-2.320	2.317	51	2.295-2.301	2.298
42	2.313-2.319	2.316	52	2.290-2.296	2.293
43	2.312-2.318	2.314	53	2.284-2.290	2.288
44	2.311-2.317	2.313	54	2.275-2.282	2.278

Таблица 6. – Диапазоны изменений диэлектрических проницаемостей по маркам дизельных топлив

Марка дизтоплива	Летнее (Л)	Зимнее (З)	Зимнее северное, (ЗС)	Арктическое (А)	Специальное (ДС)
Допустимый диапазон цетановых чисел	47-51	45-49	40-42	38-42	50-52
Диапазон ϵ	2,295-2,308	2,300-2,314	2,313-2,322	2,313-2,326	2,290-2,304
Нормированное значение ϵ	2,302	2,307	2,318	2,320	2,297

Библиографический список

- Гуреев, А. А. Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив [Текст] / А. А. Гуреев, Е. П. Сергеев, В. С. Азеев. – М.: Химия, 1984. – 48 с.
- Рудин, М. Г. Справочник нефтепереработчика [Текст] / М. Г. Рудин. – М.: Химия, 1986. – 489 с.
- Школьников, В. М. Товарные нефтепродукты. Свойства и применение [Текст]: справочник / В. М. Школьников. – М.: Химия, 1978. – 384 с.
- Чулков, П. В. Топлива и смазочные материалы: ассортимент, качество, применение, экология [Текст] / П. В. Чулков, И. П. Чулков. – М.: Политехника, 1996. – 196 с.
- Эмме, Ф. Диэлектрические измерения [Текст] / Ф. Эмме. – М.: Химия, 1967. – 287 с.
- Данилов, А. М. Присадки и добавки [Текст] / А. М. Данилов. – М.: Химия, 1996. – 143 с.
- Емельянов, В. Е. Бензино-этанольное топливо и способ определения содержания этанола и других оксигенатов в бензине [Текст] / В. Е. Емельянов [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 1998. – №11. – С. 54-59.
- Надь, Ш. Б. Диэлектрометрия [Текст] / Ш. Б. Надь. – М.: Энергия, 1976. – 208 с.
- Ахадов, Я. Ю. Диэлектрические свойства чистых жидкостей [Текст] / Я. Ю. Ахадов. – М.: Издательство стандартов, 1972. – 278 с.
- Шахпаронов, М. И. Жидкие углеводороды и нефтепродукты [Текст] / М. И. Шахпаронов, Л. П. Филиппов. – М.: МГУ, 1998. – 211 с.
- Скворцов Б. В. Электрофизические устройства контроля качества углеводородных топлив [Текст] / Б. В. Скворцов. – Самара: Издательство СГАУ, 2000. – 264 с.

References

- Gureyev, A. A. Qualifying methods of testing oil fuels / A. A. Gureyev, Ye. P. Sergeev, V. S. Azeyev. – Moscow: Khimiya (Chemistry), 1984. – 48 p.
- Rudin, M. G. Reference book on oil refining / M. G. Rudin. – Moscow: Khimiya (Chemistry), 1986. – 489 p.
- Shkolnikov, V. M. Commodity oil products. Properties and application: reference book / V. M. Shkolnikov. – Moscow: Khimiya (Chemistry), 1978. – 384 p.
- Tchulkov, P. V. Fuels and lubricants: range, quality, application, ecology / P. V. Tchulkov, I. P. Tchulkov. – Moscow: Polytechnica, 1996. – 196 p.
- Emme, F. Dielectric measurements / F. Emme. – Moscow: Khimiya (Chemistry), 1967. – 287 p.
- Danilov, A. M. Additives / A. M. Danilov. – Moscow: Khimiya (Chemistry), 1996. – 143 p.
- Yemelyanov, V. Ye. Gasoline-ethanol fuels and a way of determining the content of

- ethanol and others oxygenates in gasoline / V. Ye. Yemelyanov [et al.] // Oil refining and petrochemistry. – 1998. – No.11. – PP. 54-59.
8. Nad, S. B. Dielectrical measurements / S. B. Nad. – Moscow: Energiya (Energy), 1976. – 208 p.
9. Akhadov, Ya. Yu. Dielectrical properties of pure liquids / Ya. Yu. Akhadov. – Moscow: Izdatelstvo standartov (Standards publishers), 1972. – 278 p.
10. Shakhparonov, M. I. Liquid hydrocarbons and oil products / M. I. Shakhparonov, L. P. Filippov. – Moscow: Moscow State University, 1998. – 211 p.
11. Skvortsov, B. V. Electrophysical devices for testing the quality of hydrocarbon fuels / B. V. Skvortsov. – Samara: SSAU publishing house, 2000. – 264 p.

DETERMINING THE INTERRELATION BETWEEN DETONATION CHARACTERISTICS INDICATORS AND ELECTRODYNAMIC PARAMETERS OF HYDROCARBON FUELS ON THE BASIS OF STATISTICAL MODELLING OF COMPONENTAL STRUCTURE

© 2010 B. V. Skvortsov, Ye. A. Silov, A. V. Solntseva

Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov
(National Research University)

The paper deals with the componental structure of hydrocarbon fuels and their relation to detonation and electrical characteristics. Limiting and weighted average ranges of variation of dielectric permeabilities of standard petroleum brands with different additives present are calculated.

Componental structure of a fuel, detonation characteristics, geometrical parameters, algorithms of processing.

Информация об авторах

Скворцов Борис Владимирович, доктор технических наук, профессор, научный руководитель НИЛ «Аналитические приборы и системы», Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С. П. Королёва (национальный исследовательский университет), академик метрологической академии Российской Федерации, aps@ssau.ru. Область научных интересов: аналитическое приборостроение.

Силов Евгений Альбертович, младший научный сотрудник НИЛ «Аналитические приборы и системы», аспирант Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С. П. Королёва (национального исследовательского университета), aps@ssau.ru. Область научных интересов: аналитическое приборостроение.

Солнцева Александра Валерьевна, студент Самарского государственного аэрокосмического университета имени академика С. П. Королёва (национального исследовательского университета), старший лаборант НИЛ «Аналитические приборы и системы», aps@ssau.ru. Область научных интересов: аналитическое приборостроение.

Skvortsov Boris Vladimirovitch, doctor of technical science, professor, scientific supervisor of the research laboratory “Analytical devices and systems”, Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University), academician of the Metrological Academy of the Russian Federation, aps@ssau.ru. Area of research: analytical device construction.

Silov Yevgeny Albertovitch, junior researcher of the research laboratory “Analytical devices and systems”, post-graduate student of Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University), aps@ssau.ru. Area of research: analytical device construction.

Solntseva Alexandra Valeryevna, undergraduate student of Samara State Aerospace University named after academician S. P. Korolyov (National Research University), chief laboratory assistant of the research laboratory “Analytical devices and systems”, aps@ssau.ru. Area of research: analytical device construction.