

Хроматоденсиметрический метод экспресс-определения октановых чисел

Л.В. Мачулин (Ухта, Россия)

l.machulin@sng.vniigaz.gazprom.ru

старший научный сотрудник филиала
ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в г. Ухта

В статье исследуются теоретические и практические аспекты применения экспресс-методов определения октанового числа автомобильных бензинов. Представлен новый комбинированный метод экспресс-определения, реализуемый на неспецифическом лабораторном оборудовании. Приводятся таблицы результатов сопоставления полученных величин со стандартными методами по трем маркам товарного бензина, катализатам вторичной переработки и прямогонным бензиновым фракциям различных производителей. Представлена полученная в результате регрессионного анализа стандартных таблиц универсальная формула пересчета плотностей нефтепродуктов к стандартной температуре

Материалы и методы

Одноцилиндровые установки для определения октанового числа УИТ-85, газовые хроматографы 3700, ареометры для нефтепродуктов типа АНТ-2, эталонные топлива (изооктан, н-гептан), товарные бензины марок А-76, «Нормаль-80», «Регуляр-92», стабильные катализаты цеоформинга, прямогонные углеводородные фракции; методы газовой хроматографии и денсиметрии.

Ключевые слова

октановое число, бензин, газовая хроматография, индекс ароматичности, неароматический субстрат, плотность

Октановое число является важнейшей характеристикой топлив для двигателей с искровым зажиганием, поскольку именно этот показатель характеризует устойчивость смеси горючего с воздухом к детонации (взрывному сгоранию в цилиндре) и, как следствие, способность топлива обеспечивать работу двигателя при высоких степенях сжатия. О значимости данного параметра говорит тот факт, что октановое число выносится в название марки бензина, а его определение занимает особое место в системе контроля качества моторных топлив.

Стандартные методы [1, 2] предписывают определять октановые числа путём сопоставления детонационного поведения испытуемого топлива с эталонными смесями изооктана и гептана при тех или иных нормированных условиях на однотипных стационарных установках с одноцилиндровыми ДВС переменной степени сжатия, оснащёнными магнитострикционными датчиками детонации. Этот подход, в целом, оправдан, поскольку только так можно напрямую измерить детонацию, а стало быть, на любом виде топлива (в т. ч. содержащем неуглеводородные антидетонационные присадки) получить достоверные результаты, применимые для контроля качества продукции и арбитражных анализов. Однако наряду с этим несомненным достоинством у прямых методов имеется немало проблемных моментов — прежде всего это длительность испытания, его подверженность влиянию человеческого фактора (установки с эталонными двигателями не являются средствами измерения, они позволяют получить достоверный результат лишь при неукоснительном соблюдении довольно сложной процедуры) и дороговизна самих установок, цена которых из-за крайней монополизации мирового рынка достигла 150–200 тыс. долл. за единицу. К этому прибавляются громоздкость, высокие эксплуатационные расходы (в основном на эталонные топлива, производство которых в РФ прекращено), необходимость оборудования специального помещения, повышенный уровень шума и загрязнение окружающей среды выхлопными газами. Всё это привело к тому, что стоимость одного анализа в некоторых лабораториях уже перевалила за 120 долл.

Одним из способов решения этой проблемы стало создание портативных приборов, работающих по косвенному принципу — то есть не измеряющих детонацию напрямую, а опосредованно вычисляющие октановые числа по калибровочной зависимости через какой-нибудь легкоизмеряемый физический параметр (диэлектрическую проницаемость [3], показатель преломления [4], и т. д.). Это позволило радикально уменьшить габариты анализатора, свести к нулю человеческий фактор, сократить время анализа до нескольких секунд, но заменить собой стендовые установки эти удобные, на первый взгляд, приборы не смогли.

Объясняется это уязвимостью заложенной в них однофакторной модели, согласно которой существует однозначная зависимость одного из указанных параметров от детонационной стойкости. В действительности же имеет место сложный набор зависимостей, одной из которых является зависимость от содержания в бензине высокооктановых ароматических углеводородов, отличающихся от прочих компонентов повышенной диэлектрической проницаемостью и коэффициентом рефракции. [5, с.14; 6, с.66] Но из-за того, что при однофакторном подходе полностью игнорируется влияние неароматического субстрата (где действуют совершенно противоположные тенденции [5, с.14; 6, с.66]), рефрактометрические и конденсаторные экспрессанализаторы часто дают парадоксальные результаты. Так, при анализе одинаково детонирующих высокоароматических бензинов платформинга и изомеризатных бензинов цеоформинга (содержащих ароматики в 2–2,5 раза меньше) один из переносных октанометров показал разбежку в 20 ед.

Особняком в линейке портативных анализаторов стоят приборы, работающие по принципу многополосной ИК-спектроскопии [7–9]. В отличие от представленных выше моделей, в них используется не один информационный параметр, а фактически несколько, т.к. каждой измеряемой полосе ближнего ИК-спектра соответствует группа углеводородов; таким образом определяется (пусть и очень обобщенно) интегральный химический состав. Это дает подобного рода приборам определенную перспективу, поскольку они учитывают влияние различных групп углеводородов, «замечают» некоторые присадки и теоретически могут работать достаточно точно. Другое дело, что достигается это без особой системы, путем произвольного дробления диапазона спектра на полтора десятка равноудалённых полос и присваивания каждой из них рассчитанного на компьютере оптимального калибровочного коэффициента (повышающего либо понижающего). Платой за такое количество степеней свободы стал огромный объём калибровочных работ — для создания адекватной математической модели, применимой в конкретном производстве, в память ИК-анализатора требуется ввести данные о 150–200 пробах, ранее исследованных на эталонных одноцилиндровых установках [10] по каждому из стандартных методов и по каждой разновидности бензина. На такую калибровку могут уйти годы, и большинство эксплуатантов предпочитает, жертвуя точностью, пользоваться калибровками завода-изготовителя, внося в них поправки «под себя», но такой подход практически нивелирует преимущества данного метода. Кроме того, ИК-анализаторам присущи и другие специфические недостатки — в частности, они очень чувствительны к чистоте оптического тракта и материалу кюветы.

Перспективным представляется путь

создания комбинированных методов, суть которых заключается в использовании двух разноплановых информационных параметров, взаимно дополняющих друг друга. При этом один из параметров является ведущим (отражает некую определяющую тенденцию), а другой — корректирующим (служит для устранения побочных влияний). Такой «тандемный» подход существенно расширяет универсальность метода и упрощает калибровку.

Предлагаемый автором хроматоденсиметрический метод (ХДМ) базируется на двух целевых информационных параметрах, где в роли ведущего выступает суммарное содержание ароматических углеводородов, а в роли корректирующего — плотность топлива. Ещё один параметр (температура топлива) является вспомогательным, он служит для приведения плотности к стандартной температуре. При этом сумма ароматики быстро и точно измеряется методом газовой хроматографии, а плотность и температура — с помощью обычного ареометра со встроенным термометром. [11] Поскольку оба замера можно выполнять одновременно, суммарное время анализа не превышает 3–4 минут, что

вполне отвечает требованиям экспрессности. Немаловажно и то, что для его реализации в заводской лаборатории не требуется приобретение специальных приборов.

Математическая модель расчета для не содержащих антидетонационных присадок товарных бензинов, катализатов вторичной переработки и прямогонных бензиновых фракций основана на следующих теоретических положениях:

- с увеличением содержания ароматических углеводородов при постоянной стандартной плотности октановое число растет, поскольку октановое число любого ароматического углеводорода значительно выше, чем у неароматического субстрата бензина [12, с.95];
- с увеличением стандартной плотности продукта при постоянном содержании ароматических углеводородов октановое число снижается, поскольку для неароматического субстрата бензина характерно то, что соединения, повышающие октановое число (с короткой цепью и изомерные) имеют, в целом, меньшую плотность, чем вещества, снижающие его (с длинной цепью и нормальные), [13, с.104].

Chromatodensitometry method for express-determination of octane numbers

Authors

Lev V. Machulin (Ukhta, Russia)

senior researcher, Gazprom VNIIGAZ Research Institute (Ukhta branch)

Abstract

In the article applicability of several non-engine methods for express-control of octane numbers was investigated. A new combined chromatodensitometry method was introduced, which allows make a rapid determination of octane numbers without specific equipment. Results of precision program with introduced method and standard engine methods for different types of gasoline was presented in tables. A universal formula for oil-products density recalculation was obtained by means of standard density-temperature tables correlation analysis.

Materials and methods

Test single-cylinder engines UIT-85, gas chromatograph type 3700, densitometers ANT-2 for gasoline, standard fuels (isooctane and n-heptane), gasoline A-76, gasoline Normal-80, gasoline Regular-92, stable catalyate of molecular sieve reforming, natural hydrocarbon distillates; methods of gas chromatography and densitometry.

Results

A new laboratory method was demonstrated to be an effective for the determination of octane numbers in gasoline samples. The method is easy for use, fast and cost-effective.

A typical analysis takes less than 4 min and requires no specific equipment.

Тип бензина	Завод	Технология получения	Диапазон			ОЧ'	K _A	K _П
			ОЧ	A, %	d ₂₀ , кг/м ³			
А. Моторный метод								
A-76	СГПЗ	Цеоформинг	73–80	11–20	676–699	63,24	4,20	0,28
катализат	СГПЗ	Цеоформинг	72–81	21–33	721–752	63,81	4,08	0,27
A-76, Ai-92	УНПЗ	Платформинг	76–84	27–54	717–770	63,95	2,37	0,56
прямогонный	разные	Ректификация, сепарация	47–78	0–12	630–730	62,30	0,80	0,33
Б. Исследовательский метод								
Ai-80, катализат	СГПЗ	Цеоформинг	75–87	13–37	686–756	66,00	4,57	0,24
A-76 катализат	СГПЗ	Цеоформинг	76–81	12–17	685–693	61,20	4,15	0,39
катализат	СГПЗ	Цеоформинг	77–85	21–29	726–742	68,10	4,10	0,27
A-76, Ai-92	УНПЗ	Платформинг	81–94	30–54	721–770	57,00	2,80	0,63

Таб. 1 — Значения констант ОЧ', K_A и K_П для разных типов топлива

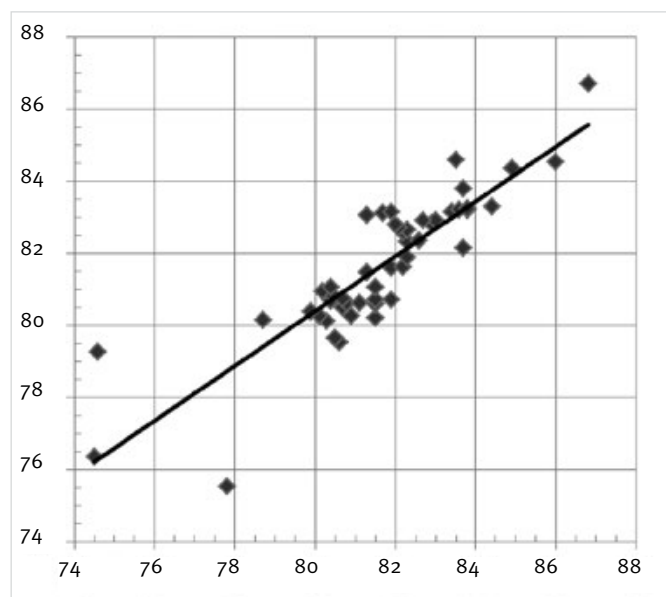


Рис. 1 — Сходимость расчетного октанового числа катализатов цеоформинга и бензина «Нормаль-80» (ось y) с ГОСТ 8226 (исследовательский метод, ось x) без учета поправки на плотность

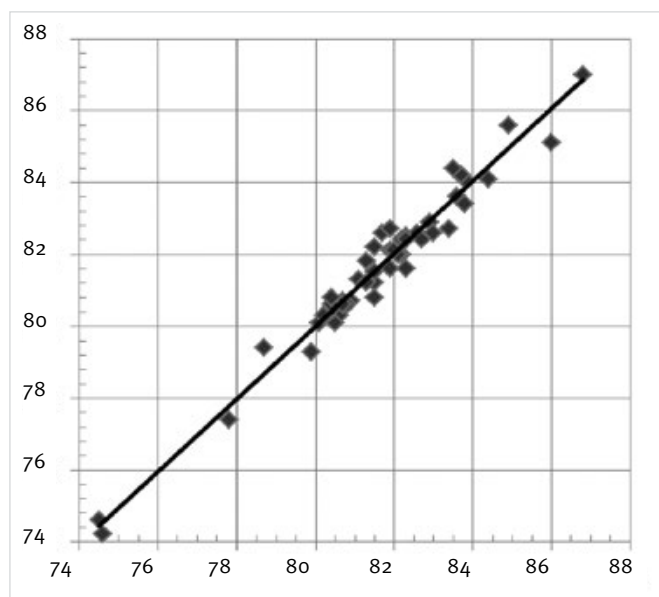


Рис. 2 — Сходимость расчетного октанового числа катализатов цеоформинга и бензина «Нормаль-80» (ось y) с ГОСТ 8226 (исследовательский метод, ось x) с учетом поправки на плотность

Conclusions

In general, this method obviously demonstrates its possibility to provide a regular octane testing program for laboratory control of gasoline production.

Keywords

octane number, gasoline, gas chromatography, aromaticity index, non-aromatic substrate, density

References

1. GOST 511-82 Topливо dlya dvigateley. Motornyy metod opredeleniya oktanovogo chisla [Fuel for engines. Motor method for determination of octane number] M.: «Izdatelstvo standartov». 1982. 12 p.
2. GOST 8226-82 Topливо dlya dvigateley. Issledovatel'skiy metod opredeleniya oktanovogo chisla [Fuel for engines. Research method for determination of octane number] M.: «Izdatelstvo standartov». 1982. 15 p.
3. Patent RF № 2100803, G01N 27/32, 1997.
4. Borovitskiy D. Elektronnyye mozgi protiv «dzhentl'menov udachi» [Electronic Brains against «gentlemen of fortune»] Za rulyom, 1998, issue 11
5. Ravdel A.A., Ponomaryova A.M., Kratkyy spravochnik fiziko-khimicheskikh velichin [Physical-Chemical values] Edition 8, L.: Chemistry, 1983, 231 p.
6. Skvorcov B.V., Silov E.A. Issledovanie korrelyatsionnykh zavisimostey mezhdou oktanovym chislom i elektrodinamicheskimi parametrami uglevodorodnykh produktov. Izv. Samarskogo nauchnogo tsentra RAN [Research of correlation dependences between octane number and electrodynamic parameters of hydrocarbonic products. Bull. Of Samara center of Russian Academy of Science RAN] t.11, issue 5, 2009, pp. 64-71
7. Patent USA N 5349188, G01N 21/35, 1994.
8. Lang G.A. Izmerenie parametrov benzina s pomoshch'yu analizatorov v blizhney IK-oblasti spektra [Measurement of gasoline parameters with near IR-analyzer]. Neftegazovye technologii, 1994, issue 9-10, pp. 71-72
9. Octane analyzer ZX-101C. Manual (ver. 4.7), Zeltex Inc., 1994.
10. Octane analyzer ZX-101C. Instruction for calibration (ver. 2.4), Zeltex Inc., 1994.
11. Patent RF № 2258928, G01N, 2005.
12. Erich V.N. Khimiya nefi i gaza [Chemistry of oil and gas] L.: Chemistry, 1969, 284 p.
13. Rao P. Issledovanie zavisimosti mezhdou detonatsiy i fizicheskimi svoystvami (pervod N. Ivanovoy) [Investigation of dependence for detonation and physical properties] Neftegazovye technologii, 2007, issue 7. pp. 103-109
14. GOST 3900-85 Neft' i nefteprodukty. Metody opredeleniya plotnosti [Oil and oil-products. Methods for determination of density] M.: Izdatelstvo standartov, 1985, 37 p.

№п/п	A	d ₂₀ , кг/м ³	Октановое число		Расхождение
			ГОСТ 511	ХДМ	
1	11,14	676,3	76,1	76,0	-0,1
2	11,22	680,2	74,5	75,0	+0,5
3	11,68	690,1	73,2	72,7	-0,5
4	12,03	686,9	73,6	74,1	+0,5
5	12,06	682,3	75,2	75,4	+0,2
6	12,51	681,9	76,0	76,0	0
7	12,92	682,3	76,6	76,4	-0,2
8	13,12	684,0	76,3	76,1	-0,2
9	13,16	683,0	76,4	76,5	+0,1
10	13,18	679,6	77,4	77,5	+0,1
11	13,20	687,8	75,4	75,2	-0,2
12	13,23	687,5	75,6	75,3	-0,3
13	13,28	685,9	75,6	75,8	+0,2
14	13,40	685,2	76,2	76,1	-0,1
15	13,40	682,7	76,8	76,8	0
16	13,46	683,0	76,4	76,8	+0,4
17	13,51	681,4	77,5	77,3	-0,2
18	13,51	680,7	77,7	77,5	-0,2
19	13,58	691,5	74,5	74,6	+0,1
20	13,68	685,3	76,6	76,4	-0,2
21	13,71	682,5	77,0	77,3	+0,3
22	13,73	684,1	76,7	76,8	+0,1
23	13,76	684,2	77,1	76,8	-0,3
24	13,89	687,5	76,2	76,1	-0,1
25	13,93	683,5	77,4	77,2	-0,2
26	14,14	686,9	76,9	76,5	-0,4
27	14,19	689,0	75,9	76,0	+0,1
28	14,22	689,1	75,8	76,0	+0,2
29	14,27	685,8	76,8	77,0	+0,2
30	14,29	689,8	76,1	75,9	-0,2
31	14,34	687,1	76,3	76,7	+0,4
32	14,35	688,5	76,3	76,3	0
33	14,40	686,0	77,0	77,1	+0,1
34	14,44	689,4	76,2	76,2	0
35	14,45	691,2	75,6	75,7	+0,1
36	14,45	687,5	76,7	76,7	0
37	14,48	687,1	77,0	76,9	-0,1
38	14,48	688,4	76,3	76,5	+0,2
39	14,49	686,8	77,0	77,0	0
40	14,58	688,8	76,8	76,5	-0,3
41	14,65	690,0	76,4	76,3	-0,1
42	14,79	692,1	75,8	75,8	0
43	14,90	692,0	76,3	76,0	-0,3
44	14,90	690,0	76,9	76,6	-0,3
45	15,01	689,7	76,5	76,8	+0,3
46	15,07	690,8	76,5	76,5	0
47	15,25	692,3	76,1	76,3	+0,2
48	15,38	693,4	76,4	76,2	-0,2
49	15,59	694,3	76,3	76,2	-0,1
50	16,06	692,8	77,2	77,1	-0,1
51	16,49	696,3	76,4	76,7	+0,3
52	16,59	699,0	76,2	76,0	-0,2
53	16,85	692,8	77,9	78,1	+0,2
54	17,25	693,0	78,2	78,5	+0,3
55	19,70	696,8	80,4	80,3	-0,1

Таб. 2 — Сравнительные испытания по моторному методу бензина А-76 Сосногорского ГПЗ, ОЧ=63,24; K_A=4,20; K_п=0,28

Таким образом, измерение плотности позволяет учитывать влияние неароматического субстрата, значительно улучшая достоверность результата (рис. 1, 2).

Определение суммы ароматических углеводородов в ходе разработки и внедрения метода проводилось на хроматографе типа 3700 (в настоящее время снят с производства) с детектором по теплопроводности при следующих условиях:

- длина колонки: 3 м;
- внутренний диаметр колонки: 2 мм;
- насадка колонки: фракция 0,15–0,18 мм Хромосорб Р-АВ — 30% Нитрилсиликон OV-275;
- расход газа-носителя (гелий): 25 см³/мин;
- температура колонки: 200–230°C (изотерма);
- температура испарителя: 250°C;
- время анализа: 2–3 минуты;
- объем пробы: 0,4–1,0 мкл.

Жидкая проба вводится в испаритель хроматографа при помощи микрошприца. Условия проведения хроматографического анализа (тип хроматографа, температура колонки, расход гелия, объем пробы) могут варьироваться, но должны быть идентичными условиям калибровки.

Расчет хроматограммы (в которой неароматические и ароматические соединения образуют два соприкасающихся пика) в данной работе производился при помощи цифрового интегратора «Инхром-1М» (в настоящее время снят с производства), однако для этой цели применимы и любые другие автоматические системы обработки хроматограмм. Важно лишь, чтобы выдерживалось общее правило проведения «нулевой линии» (пики неароматического субстрата и ароматических соединений, будучи неразделенные до конца, должны интерпретироваться либо только как последовательная группа пиков, либо только как отдельно стоящие пики). При этом удобнее рассчитывать не количественное содержание ароматических углеводородов, а близкую к ней численно процентную долю суммарной площади группы пиков ароматических соединений — т.н. индекс ароматичности, который и будет использоваться во всех расчетах в дальнейшем. Как правило, абсолютная разница между двумя параллельными определениями индекса ароматичности не превышает 0,4%, что дает в конечном итоге разброс не более 0,4 ед. октанового числа.

Плотность топлива измерялась при помощи стеклянного ареометра для нефтепродуктов типа АНТ-2, после чего приводилась к стандартной температуре 20°C по универсальной расчетной формуле (1), выведенной в ходе данной работы в результате регрессионного анализа стандартных таблиц пересчета плотностей [14, с. 8-33]:

$$d_{20} = 1,029237 \times d - 0,0014783 \times d \times t + 1,9012 \times t - 37,793 \quad (1)$$

где: d_{20} — стандартная плотность нефтепродукта (при 20°C), кг/м³; d — измеренная плотность нефтепродукта (показания ареометра), кг/м³; t — температура нефтепродукта в момент измерения плотности, °C.

№п/п	А	d_{20} , кг/м ³	Октановое число		Расхождение
			ГОСТ 511	ХДМ	
1	20,88	732,2	71,9	71,3	-0,6
2	21,49	729,9	72,9	72,7	-0,2
3	21,74	726,0	74,4	74,0	-0,4
4	21,96	721,4	76,5	75,5	-1,0
5	22,29	729,6	73,9	73,6	-0,3
6	22,45	732,0	73,2	73,1	-0,1
7	22,60	723,3	75,2	75,7	+0,5
8	22,66	726,8	74,6	74,8	+0,2
9	22,68	732,4	73,5	73,3	-0,2
10	22,99	729,1	74,3	74,5	+0,2
11	22,99	729,3	74,9	74,5	-0,4
12	23,21	731,0	74,2	74,2	0
13	23,25	731,1	74,4	74,3	-0,1
14	23,28	726,2	75,7	75,6	-0,1
15	23,46	725,7	76,3	76,0	-0,3
16	23,53	725,7	76,4	76,0	-0,4
17	23,63	725,6	76,6	76,2	-0,4
18	23,65	729,5	75,8	75,1	-0,7
19	23,92	728,4	74,8	75,7	+0,9
20	23,97	726,9	75,9	76,2	+0,3
21	24,05	727,2	76,3	76,2	-0,1
22	24,41	730,6	76,0	75,7	-0,3
23	24,90	730,3	75,4	76,3	+0,9
24	24,95	734,9	74,7	75,1	+0,4
25	25,20	735,6	74,9	75,2	+0,3
26	25,36	725,7	77,8	78,0	+0,2
27	25,45	733,7	76,4	76,0	-0,4
28	25,75	729,5	77,5	77,5	0
29	25,87	734,9	75,8	76,1	+0,3
30	25,99	735,0	75,6	76,2	+0,6
31	26,20	734,9	75,3	76,5	+1,2
32	26,39	737,0	76,0	76,1	+0,1
33	26,48	728,9	78,4	78,4	0
34	26,78	743,2	73,8	74,9	+1,1
35	26,85	727,2	79,4	79,3	-0,1
36	28,20	730,9	79,5	79,8	+0,3
37	28,96	742,4	77,4	77,5	+0,1
38	32,72	752,1	80,7	79,0	-1,7

Таб. 3 — Сравнительные испытания по моторному методу катализатора цеоформинга Сосногорского ГПЗ, $OC'=63,81$; $K_A=4,08$; $K_H=0,27$

№п/п	Марка бензина	А	d_{20} , кг/м ³	Октановое число		Расхождение
				ГОСТ 511	ХДМ	
1	А-76	27,24	716,7	76,9	76,8	-0,1
2	А-76	30,29	722,8	77,5	77,4	-0,1
3	А-76	32,31	726,7	77,8	77,9	+0,1
4	А-76	35,67	737,3	76,1	76,4	+0,3
5	Аи-92	49,60	756,3	83,9	84,3	+0,4
6	Аи-92	51,27	762,2	83,7	83,2	-0,5
7	Аи-92	54,33	769,8	82,6	83,0	+0,4

Таб. 4 — Сравнительные испытания по моторному методу бензинов, Ухтинского НПЗ, $OC'=63,95$; $K_A=2,37$; $K_H=0,56$

№п/п	А	d ₂₀ , кг/м ³	Октановое число		Расхождение
			ГОСТ 511	ХДМ	
1	0,04	630,3	77,6	77,1	-0,5
2	0,81	638,2	74,8	74,7	-0,1
3	1,42	642,2	72,4	73,5	+1,1
4	3,64	703,9	53,3	53,7	+0,4
5	5,49	676,6	64,7	63,2	-1,5
6	5,92	672,6	65,6	64,7	-0,9
7	5,97	682,9	61,5	61,3	-0,2
8	11,33	725,6	47,4	48,6	+1,2
9	12,03	729,5	47,2	47,5	+0,3

Таб. 5 — Сравнительные испытания по моторному методу прямогонных бензиновых фракций, ОЧ'=62,30; K_А=0,80; K_П=0,33

№п/п	А	d ₂₀ , кг/м ³	Октановое число		Расхождение
			ГОСТ 8226	ХДМ	
1	12,72	685,6	77,8	77,4	-0,4
2	13,58	701,4	74,5	74,6	+0,1
3	17,65	721,3	74,6	74,2	-0,4
4	18,18	698,6	80,6	80,3	-0,3
5	18,43	700,6	80,5	80,1	-0,4
6	19,46	704,2	80,3	80,3	0
7	19,60	708,7	78,7	79,4	+0,7
8	19,74	697,6	81,5	82,2	+0,7
9	19,84	704,4	80,9	80,7	-0,2
10	19,88	707,3	80,1	80,1	0
11	20,19	712,0	79,9	79,3	-0,6
12	20,52	707,6	80,7	80,7	0
13	20,76	706,5	81,5	81,2	-0,3
14	20,80	709,4	80,8	80,6	-0,2
15	20,82	706,6	81,1	81,3	+0,2
16	21,00	710,6	80,4	80,5	+0,1
17	21,06	706,2	81,9	81,6	-0,3
18	21,08	706,7	81,5	81,5	0
19	21,15	711,0	80,7	80,6	-0,1
20	21,66	713,3	80,4	80,6	+0,2
21	21,79	714,9	80,2	80,3	+0,1
22	22,18	714,8	80,4	80,8	+0,4
23	22,22	714,9	81,5	80,8	-0,7
24	23,80	720,4	81,3	81,2	-0,1
25	24,26	718,7	81,9	82,1	+0,2
26	24,42	718,3	82,2	82,4	+0,2
27	25,47	722,5	82,3	82,5	+0,2
28	26,61	720,7	83,7	84,2	+0,5
29	27,33	734,9	82,3	81,6	-0,7
30	27,52	734,2	82,6	82,6	-0,6
31	28,42	738,3	82,2	82,0	-0,2
32	28,64	737,6	82,3	82,4	+0,1
33	28,79	739,7	82,1	82,0	-0,1
34	29,17	741,2	82,0	82,1	+0,1
35	29,29	738,4	82,9	82,9	0
36	29,53	740,9	83,0	82,6	-0,4
37	29,57	742,0	82,7	82,4	-0,3
38	30,08	746,5	81,3	81,8	+0,5
39	30,20	744,0	81,7	82,6	+0,9
40	30,31	744,1	81,9	82,7	+0,8
41	30,31	744,0	83,4	82,7	-0,7
42	30,52	739,0	83,8	84,1	+0,3
43	30,53	741,2	83,6	83,6	0
44	30,61	742,4	83,8	83,4	-0,4
45	30,71	739,8	84,4	84,1	-0,3
46	32,07	745,7	83,7	84,2	+0,5
47	33,31	745,7	84,9	85,6	+0,7
48	33,64	749,2	86,0	85,1	-0,9
49	33,76	752,8	83,5	84,4	+0,9
50	36,96	756,5	86,8	87,0	+0,2

Таб. 6 — Сравнительные испытания по исследовательскому методу бензина «Нормаль-80» и катализаторов цеоформинга Сосногорского ГПЗ, ОЧ'=66,00; K_А=4,57; K_П=0,24

Расчет октановых чисел осуществляется по формуле (2):

$$ОЧ = ОЧ' + (K_{П} \times (d_{баз} - d_{20})) \quad (2)$$

где: ОЧ — расчетное октановое число топлива; ОЧ' — константа для данного типа топлива (определяется при калибровке); K_П — константа для данного типа топлива (определяется при калибровке); d_{баз} — т. н. базовая плотность, в кг/м³, которая, в свою очередь, рассчитывается по формуле (3):

$$d_{баз} = 675 + K_{А} \times A \quad (3)$$

где: K_А — константа для данного типа топлива (определяется при калибровке); А — индекс ароматичности, %; 675 — т. н. нулевая плотность, кг/м³, имея которую при 20°C топливо, не содержащее ароматики (т. е. чистый неароматический субстрат), имеет октановое число ОЧ'.

Таким образом, универсальная математическая модель принимает следующий вид:

$$ОЧ = ОЧ' + K_{П} \times (712,793 + K_{А} \times A - 1,029237d + 0,0014783 \times d \times t - 1,9012 \times t) \quad (4)$$

Для проведения калибровки предварительно испытывают нескольких проб однотипного топлива, при этом для каждой из них определяется его октановое число на установках типа УИТ-85 или Waukesha CFR, плотность при 20°C (с точностью до 0,1 кг/м³), а также проводится несколько параллельных определений индекса ароматичности (среднее значение округляется до 0,01%).

Для построения адекватной математической модели достаточно 10–15 проб при условии, что их октановые числа будут лежать в диапазоне не менее четырех октановых единиц. Расчет констант ОЧ', K_А и K_П для каждого типа бензина осуществляется на персональном компьютере методом наименьших квадратов.

Значения констант для различных типов топлива сведены в таблицу 1.

Точность предлагаемого метода проверялась в ходе обширной исследовательской программы, которая проводилась в течение февраля — апреля 2001 г. и была продолжена в начале 2003 г. после начала выпуска на Сосногорском газоперерабатывающем заводе ООО «Севергазпром» (в дальнейшем — ООО «Газпром переработка») бензина «Нормаль-80». При этом испытанию подвергалась как товарная продукция, так и полуфабрикаты из различных технологических потоков того или иного процесса. Результаты этой программы (в порядке возрастания индекса ароматичности) приведены в таблицах 2–9.

Данный способ определения октанового числа был запатентован и успешно применялся на Сосногорском ГПЗ вплоть до закрытия бензиновой установки в 2011 г. Ни одной рекламации по поводу качества выпускаемого бензина за весь срок её эксплуатации получено не было.

Итоги

Представлен новый лабораторный метод определения октанового числа бензина, отличающийся эффективностью, простотой, оперативностью и малозатратностью.

№п/п	А	d ₂₀ , кг/м ³	Октановое число		Расхождение
			ГОСТ 8226	ХДМ	
1	12,03	686,9	75,7	76,0	+0,3
2	13,40	685,2	78,9	78,9	0
3	14,45	687,5	79,7	79,7	0
4	14,45	691,2	78,5	78,3	-0,2
5	14,90	690,0	80,0	79,5	-0,5
6	16,85	692,8	81,1	81,5	+0,4

Затраты времени на анализ не превышают 4 минут, метод не требует применения специфического оборудования и эталонных топлив.

Выводы

Опыт применения данного метода наглядно демонстрирует его способность обеспечить программу рутинного определения октановых чисел при осуществлении лабораторного контроля технологических процессов получения бензина.

Таб. 7 — Сравнительные испытания по исследовательскому методу бензина А-76 Сосногорского ГПЗ, ОЧ'=61,20; K_A=4,15; K_п=0,39

№п/п	А	d ₂₀ , кг/м ³	Октановое число		Расхождение
			ГОСТ 8226	ХДМ	
1	21,49	729,9	77,5	77,1	-0,4
2	21,74	726,0	78,4	78,4	0
3	22,99	729,1	78,9	78,9	0
4	23,21	731,0	78,3	78,7	+0,4
5	23,97	726,9	80,5	80,6	+0,1
6	25,36	725,7	82,2	82,5	+0,3
7	26,20	734,9	80,1	80,9	+0,8
8	26,48	728,9	82,8	82,9	+0,1
9	26,85	727,2	84,2	83,7	-0,5
10	28,20	730,9	84,5	84,2	-0,3
11	28,96	742,4	82,5	82,0	-0,5

Таб. 8 — Сравнительные испытания по исследовательскому методу катализатора цеоформинга Сосногорского ГПЗ, ОЧ'=68,10; K_A=4,10; K_п=0,27

№п/п	Марка бензина	А	d ₂₀ , кг/м ³	Октановое число		Расхождение
				ГОСТ 8226	ХДМ	
1	А-76	29,77	720,5	80,9	80,8	-0,1
2	А-76	35,67	737,3	80,7	80,7	0
3	Аи-92	49,60	756,2	93,5	93,3	-0,2
4	Аи-92	51,27	762,2	93,4	92,5	-0,9
5	Аи-92	54,33	769,8	92,2	93,1	+0,9

Таб. 9 — Сравнительные испытания по исследовательскому методу бензинов Ухтинского НПЗ, ОЧ'=57,00; K_A=2,80; K_п=0,63

Список использованной литературы

- ГОСТ 511-82 Топливо для двигателей. Моторный метод определения октанового числа. М.: ИПК Издательство стандартов, 1982. 12 с.
- ГОСТ 8226-82 Топливо для двигателей. Исследовательский метод определения октанового числа. М.: ИПК Издательство стандартов, 1982. 15 с.
- Патент на изобретение РФ № 2100803, кл. G01N 27/32, 1997.
- Боровицкий Д. Электронные мозги против «джентльменов удачи» // За рулём. 1998. №11
- Равделя А.А., Пономаревой А.М., Краткий справочник физико-химических величин. Изд. 8. Л.: Химия, 1983. 231 с.
- Скворцов Б.В., Силов Е.А. Исследование корреляционных зависимостей между октановым числом и электродинамическими параметрами углеводородных продуктов. Изв. Самарского научного центра РАН, т.11, №5, 2009. С. 64-71
- Патент США N 5349188, G01N 21/35, 1994.
- Ланг Г.А. Измерение параметров бензина с помощью анализаторов в ближней ИК-области спектра, // Нефтегазовые технологии. 1994. №9-10. С. 71-72.
- Анализатор октанового числа ZX-101C // Руководство пользователя (версия 4.7). Zeltex Inc., 1994.
- Анализатор октанового числа ZX-101C // Руководство по калибровке (версия 2.4). Zeltex Inc., 1994.
- Патент на изобретение РФ № 2258928. кл. G01N. 2005.
- Эрих В.Н. Химия нефти и газа. Л.: Химия, 1969. 284 с.
- Рао П. Исследование зависимости между детонацией и физическими свойствами (перевод Н. Ивановой) // Нефтегазовые технологии. 2007. №7. С. 103-109.
- ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты // Методы определения плотности. М.: ИПК «Издательство стандартов». 1985. 37 с.