

УДК 661.053

## МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОЦЕНКИ ДЕТОНАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ БЕНЗИНОВ ПО РЕАКЦИИ ХОЛОДНОПЛАМЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗИНОВ В РЕАКТОРЕ

Астапов В.Н.

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

Настоящая статья посвящена исследованию параметров реакции холодного пламенного окисления (РХПО) товарных бензинов в реакторе. Для большинства углеводородов, входящих в состав бензинов, РХПО наблюдается при температуре 275–350°C и предшествует самовоспламенению углеводородов. В реакторе РХПО углеводородов бензина сопровождается 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. Согласно Дж. фон Нейману реакция холодного пламенного окисления самоускоряющаяся и имеет экзотермический характер. То есть октановое число может характеризоваться аналогично скорости реакции взрыва смеси ( $w \approx Q$ ). Отсюда получим математическую модель октанового числа бензина. Кривые зависимости давления в реакторе от октанового числа бензинов, полученные по разработанной модели с заданной погрешностью, совпадают с экспериментальными.

**Ключевые слова:** реактор, реакция холодного пламенного окисления, октановое число товарного бензина, детонационная стойкость, горение, самовоспламенение, экзотермическая реакция, октанометр

## MATHEMATICAL MODELS OF EVALUATION OF GASOLINES DETONATION RESISTANCE BY THE REACTION OF GASOLINE OXIDATION IN THE COLD-FLAME REACTORS

Astapov V.N.

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

This article is devoted to research of reaction parameters cold-flame oxidation (RCFO) commercial gasoline in the reactor. For most of the hydrocarbons included in the gasolines, RCFO observed at a temperature of 275–350°C and precedes autoignition hydrocarbons. In the reactor RCFO of gasoline hydrocarbons are accompanied by an increase in pressure and temperature. By measuring the maximum values of these parameters from the moment of the samples input, detonation resistance of gasoline can be determined with the reliable precision. According to J. von Neumann RCFO is self-accelerating and exothermic. It means the octane number can be characterized analogously to explosion mixture reaction rate ( $w \approx Q$ ). As a result we obtain the mathematical model of octane number. Dependence curves of the pressure in the reactor from octane number obtained from the developed model, with the specified accuracy match with the experimental ones.

**Keywords:** reactor, cold-flame oxidation, octane number of commercial gasoline, detonation resistance, combustion, spontaneous combustion, exothermic reaction, octanometer

Традиционный подход определения детонационной стойкости бензина состоит в использовании моторных установок. Кроме механических сложностей они громоздки, требуют отдельного помещения, специально оборудованного 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 требуются 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.

Горение топлива в двигателе внутреннего сгорания представляет собой сложный многостадийный процесс, который при определенных условиях может проходить

во взрывном режиме [7]. Первичным актом превращения компонентов моторных топлив, предшествующим собственно горению, является холодное пламенное окисление углеводородов. Для большинства углеводородов, входящих в состав бензинов, реакция холодного пламенного окисления (РХПО) наблюдается при температуре 275–350°C и предшествует самовоспламенению углеводородов [5].

О наличии связи характеристик РХПО с детонационной стойкостью бензина известно давно [3].

Основным конструктивным элементом приборов для исследования реакций холодного пламенного окисления является реактор, в котором поддерживается температура на уровне 280–350°C. Пробы испытуемого бензина вводят 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. Была также установлена связь между величиной октанового числа бензинов и количеством кислорода, расходуемого на РХПО углеводородов [8].

Экспериментальные данные подтверждаются теоретическими исследованиями возникновения холодного пламени. Теорию возникновения холодных пламен подтвердил Дж. фон Нейман. Исходя из ее положений, он вывел зависимость величины периода индукции холодного пламени от значения критической концентрации перекиси углеводородов. Теорией предполагается, что во время периода индукции холодного пламени идет цепная реакция с разветвлениями, вероятность которых пропорциональна концентрации накапливающейся в смеси органической перекиси, поэтому реакцию ее накопления можно описывать как случай автокатализа конечными продуктами [3]. При контакте нагретого тела с горючей смесью в последней возникает медленная химическая реакция. При этом образуются и накапливаются сравнительно долгоживущие активные промежуточные продукты, происходит близкое к изотермическому самоускорение реакции. В достаточных благоприятных условиях цепное самоускорение реакции может стать настолько значительным, что она перестанет быть изотермической и произойдет тепловой взрыв.

Согласно Дж. фон Нейману, концентрация перекиси, необходимая и достаточная для возникновения холодного пламени углеводорода, в пределах погрешности эксперимента равна критической концентрации взрывного разложения перекиси. Соотношение между пределами взрывного распада перекисей и критическими условиями возникновения холодного пламени углеводородов дает основание предположить, что самоускоряющаяся реакция, приводящая к возникновению холодного пламени и пика давления, по своей химической природе идентична медленной реакции. Холодные пламена образуются при температурах 280–350°C, более низких, чем температура воспламенения испытуемых углеводородов [3].

Исследуя горение капель, авторы [3] также отметили, что самовоспламенение происходит в две стадии: сначала появляется холодное пламя с задержкой  $\tau_c = 4,33$  мс и подъемом температуры приблизительно на 200 К, а затем происходит горячий взрыв с суммарной задержкой  $\tau_i = 4,71$  мс

и подъемом температуры приблизительно до 2200 К.

Таким образом, использование авторами [3] кинетического механизма низкотемпературного окисления *n*-тетрадекана позволило исследовать некоторые качественные и количественные особенности самовоспламенения капель углеводородного топлива. Оказалось, что самовоспламенение капель происходит так же, как и в гомогенной смеси, в две стадии: сначала появляется холодное пламя, а затем происходит горячий взрыв. Все эти особенности согласуются с опытными наблюдениями холодных пламен, проведенными с помощью записей давления, свечения и кинорегистрацией.

В процессе исследования параметров РХПО определены корреляционные связи между параметрами РХПО и детонационной стойкостью углеводородов. В качестве индикаторного компонента, содержащегося в продуктах РХПО, был выбран газ СО [4].

Для исследований использованы эталонные топлива с октановыми числами в диапазоне 70–100 ед. Изменение значения выходного напряжения детектора СО в продуктах окисления в зависимости от октанового числа эталонных топлив представлено на рис. 1. Из диаграммы видно, что продукты окисления изооктана (о.ч. изооктана равно 100 ед.) характеризуются минимальным содержанием окиси углерода. Установлено, что чем интенсивнее идет процесс предпламенного окисления, тем выше температура реакции и ниже детонационная стойкость испытуемого бензина.

По теории горения проф. Д.Д. Брозе [2] при рассмотрении теплового взрыва принимают, что в газовой смеси идет экзотермическая реакция. Для начальных фаз превращения (20–30%) многих экзотермических реакций закономерность изменения скорости реакции выражается как

$$w = k \cdot A \cdot e^{\phi t},$$

где  $\phi$  – зависит от концентрации исходных веществ и растет по закону  $e^{\frac{E}{RT}}$  с температурой.

Во многих случаях этот закон может быть обобщен на весь ход превращения в виде [6]

$$w = k(a-x) \cdot x \cdot e^{\frac{E}{RT}},$$

где  $k$  – константа для реальных процессов горения;  $x$  – число прореагировавших молекул к данному моменту времени.

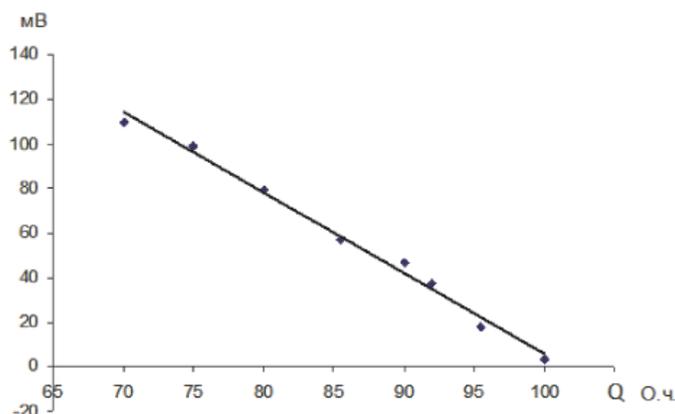


Рис. 1. Связь значения отклика детектора СО с октановым числом эталонных топлив

Такие законы типичны для большинства реакций горения в кислороде и воздухе. Распад многих органических веществ, то есть скорость реакции, является возрастающей с температурой по экспоненциальному закону [6] (1)

$$w = ka e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (1)$$

где  $w$  – скорость реакции;  $a$  – число молекул исходного вещества в ед. объема, величина, пропорциональная давлению газа;  $R = 8,315$  Дж/(моль·К); – газовая постоянная;  $E$  – энергия активации;  $T$  – абсолютная температура;  $k$  – константа.

Количество тепла, выделяемое в процессе химической реакции, равно

$$q = \vartheta \cdot k \cdot a \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где  $\vartheta$  – тепловой эффект, рассчитанный на одну молекулу, то есть в случае самовоспламенения получаем связь между температурой самовоспламенения и давлением газа. Количество тепла  $q_1$ , выделяемое еже­секундно во всем объеме сосуда  $v$ , равно

$$q_1 = \frac{v \vartheta' k a e^{-\frac{E}{RT}}}{N},$$

где  $v$  – объем сосуда (реактора);  $\vartheta'$  – теплота реакции, выделяемая образованием 1 грамм-моля продукта;  $\vartheta = \frac{\vartheta'}{N}$  – теплота, выделяемая при каждом элементарном акте реакции.

Число молекул  $a$  в единице объема связано с давлением  $P$ , выраженным в Па, следующим соотношением

$$P = \frac{aRT \cdot 10^{-1}}{N} = a \cdot T \cdot 1,38 \cdot 10^{-24} \text{ Па}, \quad (2)$$

где  $R = 8,315$  Дж/(моль·К);  $N = 6 \cdot 10^{23}$  – число Авогадро.

Отсюда

$$a = \frac{P}{T \cdot 1,38} \cdot 10^{24} \quad (3)$$

Реакция холоднопламенного окисления, согласно Дж. Нейману, самоускоряющаяся и имеет также экзотермический характер. Таким образом, можно с уверенностью сказать, что исследования РХПО аналогичны механизмам исследования самовоспламенения газовой смеси. То есть октановое число может характеризоваться аналогично скорости реакции взрыва смеси ( $w \approx Q$ ). Тогда математическая модель октанового числа бензина может быть выражена, учитывая (2) и (3), выражением

$$Q = \frac{K \cdot P}{1,38 \cdot e^{\frac{E}{RT}} \cdot T}, \quad (4)$$

где  $Q$  – октановое число;  $K$  – константа, определяемая экспериментально.

Реакция, протекающая в смеси, не является простой функцией от температуры, это более сложная зависимость, так как реакции идут между постоянно меняющимися реагентами. В случае углеводородных топлив зависимость еще более усложняется, так как образуются промежуточные продукты со специфическими свойствами, поэтому данная константа определяется для определенного диапазона октановых чисел.

В результате анализа параметров РХПО товарных бензинов в реакторе построена математическая модель определения корреляционных связей между параметрами реакции холоднопламенного окисления и детонационной стойкости углеводородов. По результатам исследования разработана схема реакторного октаномера «Ока-1» (рис. 2) по патенту [1], где 1 – реактор, P – датчик давления, КОМ – коммутатор, ЖКИ – жидко-кристаллический индикатор, МПК – микропроцессорный контроллер.

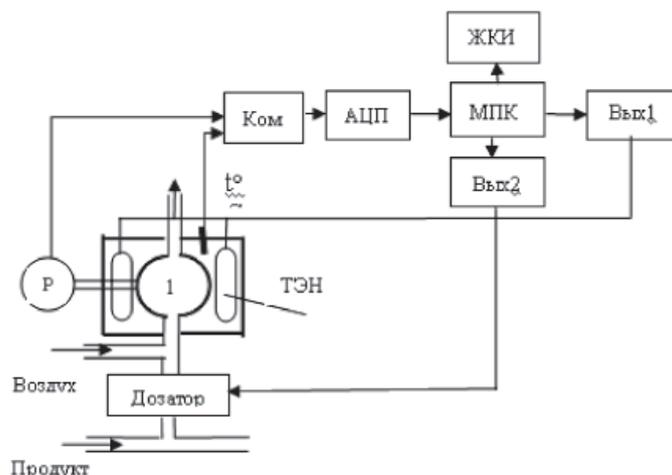


Рис. 2. Функциональная схема октаномера «Ока-1»

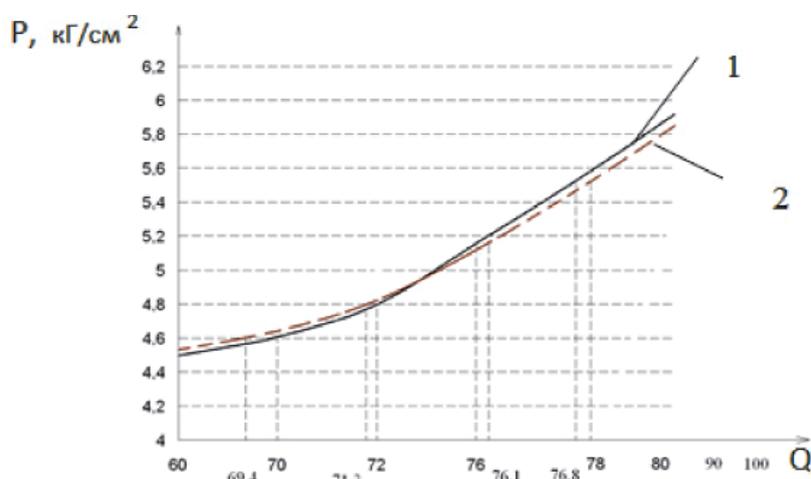


Рис. 3. Зависимость давления в реакторе от октанового числа бензинов: 1 – эксперимент, 2 – теоретическая кривая, для  $K_{60-76} = 0,168$ ;  $K_{76-80} = 0,153$

На графике рис. 3 представлены экспериментальная кривая – 1 зависимости октанового числа от давления  $P$  в реакторе октаномера «Ока-1» и кривая – 2, вычисленная по математической модели (4).

#### Список литературы

1. Астапов В.Н. Устройство для определения октанового числа бензинов // Патент № 1714476 СССР. – Бюл. № 7, 1992.
2. Брозе Д.Д. Сгорание в поршневых двигателях / пер. с англ. А.С. Хачияна; под ред. А.Н. Воинова. – М.: Машиностроение. 1969. – 245 с.
3. Басевич В.Я., Фролов С.М. и др. Низкотемпературное самовоспламенение капли // Химическая физика. – 2005. – № 5.
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. Гаврилов Б.Г. Химизм предпламенных процессов в двигателях. – Л.: Изд-во Ленинградского ун-та, 1970. – 183 с.
6. Семенов Н.Н. Тепловая теория горения и взрывов // Успехи физических наук. – 1940. – Т. XXIII, вып. № 3.
7. Семенов Н.Н. Цепные реакции. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Наука, 1986. – 536 с.
8. Analytical Chem. – 1989. – Vol. 61, № 4. – P. 313–320.

#### References

1. Astapov V.N. Ustrojstvo dlja opredelenija oktanovogo chisla benzinov // Patent no. 1714476 SSSR. Bjul. no. 7, 1992.
2. Broze D.D. Sgoranie v porshnevyyh dvigateljah / per. s angl. A.S. Hachijana; pod red. A.N. Voinova. M.: Mashinostroenie. 1969. 245 p.
3. Basevich V.Ja., Frolov S.M. i dr. Nizkotemperaturnoe samovosplamnenie kapli // Himicheskaja fizika. 2005. no. 5.
4. Berlizov Ju.S., Gonchar A.V. i dr. Svjaz detonacionnoj stojkosti uglevodorodov s sostavom produktov ih okislenija // Voprosy himii i himicheskoi tehnologii. Kiev, 2003. no. 3. pp. 145–147.
5. Gavrilov B.G. Himizm predplamennyh processov v dvigateljah. L.: Izd-vo Leningradskogo un-ta, 1970. 183 p.
6. Semenov N.N. Teplovaja teorija gorenija i vzryvov // Uspehi fizicheskikh nauk. 1940. T.NNIII, vyp. no. 3.
7. Semenov N.N. Cepnye reakcii. 2-e izd., ispr. i dop. M.: Nauka, 1986. 536 s.
8. Analytical Chem. 1989. Vol. 61, no. 4. pp. 313–320.

#### Рецензенты:

Пиганов М.Н., д.т.н., профессор кафедры конструирования и технологии электронных систем и устройств, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва, г. Самара;  
Семкин Н.Д., д.т.н., профессор, зав. кафедрой КТЭСиУ, Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королёва, г. Самара.