

УДК 535.53+543.422

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ БЕНЗИНОВ В ОБЛАСТИ ДЛИН ВОЛН 1090-1220 НМ

© 2005 В.Г. Мурадов, Д.Г. Санников, В.В. Попов

Ульяновский филиал Института радиотехники и электроники РАН

Экспериментально полученные спектры поглощения бензинов разных марок промоделированы в области длин волн 1090—1220 нм с использованием спектров трех углеводородов: изооктана, п-гептана и бензола. Получено удовлетворительное согласие, позволившее определить содержание ароматики (СН) в бензинах, которое связано с их октановым числом прямопропорциональной зависимостью.

Введение

Работа продолжает цикл исследований спектров поглощения бензинов в области длин волн $\lambda=1090-1220$ нм [1-4], где расположены полосы колебательных частот вторых обертонов углеводородных (УВ) групп CH_3 , CH_2 и CH [5], входящих в качестве главных составляющих углеводородных топлив. Предполагалось оценить корректность предлагаемой модели спектров поглощения бензинов на основе спектров трех чистых углеводородов: изооктана, п-гептана и бензола, варьируя их содержание в смеси. Особый интерес представлял вопрос о связи октанового числа (ОЧ) бензина с содержанием в нем ароматической составляющей СН.

Эксперимент и методика моделирования

Спектры поглощения чистых углеводородов и бензинов регистрировались в исследуемой области длин волн на экспериментальной установке [2, 4] по отношению к пустой кювете, т.е. воздуху. Описание условий и техники эксперимента подробно приведены в [4]. В частности, зависимость коэффициента поглощения K_λ от λ определялась с использованием оптической кюветы толщиной 0,5 см при ширине входной щели спектрофотометра $s_1=0,15$ мм, а выходной $s_2=4$ мм. Последнее условие несколько искажало вид спектра $K_\lambda=f(\lambda)$ за счет большего влияния аппаратной функции при выбранной величине s_2 . Однако максимумы основных полос поглощения CH_3 , CH_2 , CH чистых углеводо-

родов фиксировались четко, мало отличаясь от вида рис.3 из [2], полученного при $s_2=0,15$ мм. Поэтому можно было ожидать, что в одинаковых условиях исследуемые спектры поглощения бензинов в области $\lambda=1090-1220$ нм в первом приближении являются комбинацией спектров изооктана, п-гептана и бензола, содержащих УВ группы CH_3 , CH_2 , CH .

Такой выбор модели связан с тем, что спектры поглощения этих чистых углеводородов существенно различаются в области вторых обертонов УВ групп [2]. В частности, спектр п-гептана, формула которого не содержит группы СН, характеризуется слабой полосой поглощения вблизи $\lambda=1150$ нм, принадлежащей группе CH_3 [5] (рис. 1). В то же время спектр изооктана, в формулу которого входит одна группа СН, четко фиксирует её полосу поглощения в окрестностях $\lambda=1150$ нм. Таким образом обе полосы сильно перекрываются между собой, а также с крылом сильной полосы CH_3 с максимумом при $\lambda=1190$ нм.

Изучение спектров поглощения бинарных смесей изооктана и п-гептана (рис.1) показало существенное изменение поглощательной способности полосы CH_2 вблизи $\lambda=1212$ нм за счет увеличения количества групп CH_2 в формуле п-гептана по сравнению с изооктаном (в 5 раз) и более слабое уменьшение K_λ при $\lambda=1190$ нм, связанное с разницей в формулах изооктана и п-гептана групп CH_3 (с 2 до 5).

Полученные результаты в целом согласуются с выводами [6], где представлены резуль-

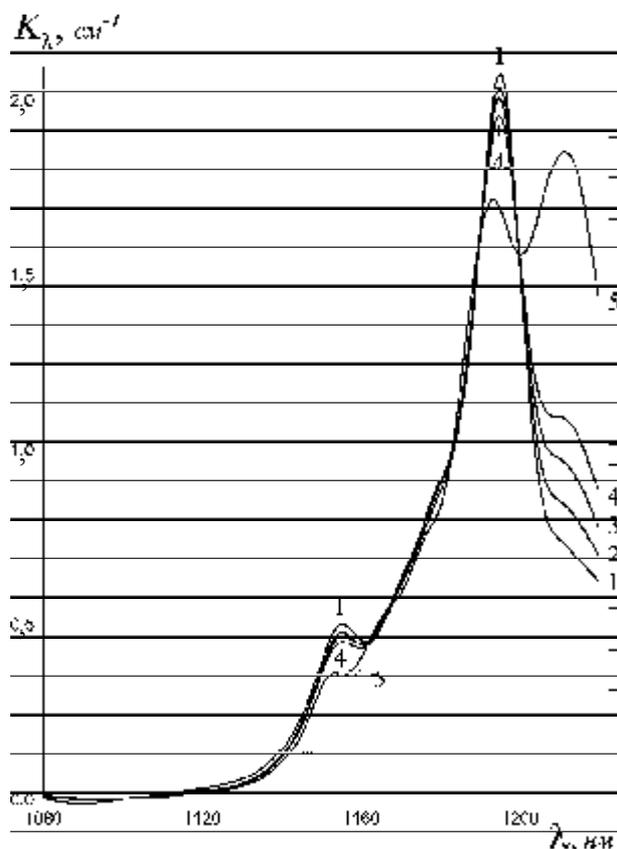


Рис. 1. Экспериментальные спектры поглощения изооктана (1), n-гептана (5) и их трех бинарных смесей: 90% изооктана + 10% n-гептана (2), 80%+20% (3) и 70% и 30% соответственно

таты исследования пятидесяти разных углеводородов, в частности, типа $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_n$, для спектров поглощения первых обертонов УВ групп CH_2 и CH_3 в зависимости от изменения молярной доли группы CH_3 от 0,1 до 0,75 и CH_2 от 0,11 до 0,9 по отношению к общей массе функциональной формулы. В частности, в [6] показано, что максимум полосы CH_3 первого обертона расположен при $\lambda=1693$ нм, для n-гептана, а для изооктана – при $\lambda=1196$ нм. В тоже время полосы CH_2 у них практически совпадают, максимум которой расположен при $\lambda=1724$ нм. Аналогичные результаты получены в наших исследованиях для вторых обертонов групп CH_3 и CH_2 .

Для моделирования спектров бензинов недостаточно использовать спектры бинарных смесей изооктана и n-гептана, так как требуется существенно менять вид спектра в области $\lambda=1150$ нм за счет изменения концентрации группы CH . Последнее наиболее удобно выполнить с использованием бензола, что и обусловило переход к тройным смесям. Учи-

тывая сложный состав бензинов [7], такой подход оказался достаточно продуктивным.

Искомый модельный спектр бензина представим в виде:

$$K_m(\lambda) = C_1 K_{is}(\lambda) + C_2 K_g(\lambda) + C_3 K_b(\lambda), \quad (1)$$

где K_{is} , K_g , K_b – коэффициенты поглощения изооктана, n-гептана, бензола, а C_1 , C_2 , C_3 – их концентрации соответственно. Последние нормированы:

$$C_1 + C_2 + C_3 = 1. \quad (2)$$

Исследуемый спектр бензина $K(\lambda)$ в области $\lambda = 1090-1220$ нм сравнивался с модельным $K_m(\lambda)$, который видоизменялся путем перебора комбинаций значений коэффициентов C_1 , C_2 , C_3 и определялись их величины, когда выражение

$$S = \sum_{\lambda} [K(\lambda) - K_m(\lambda)]^2 \quad (3)$$

достигало минимума.

Результаты и обсуждение

Для оценки искомых величин концентраций применялся стандартный метод наименьших квадратов [8] с использованием специально разработанной компьютерной про-

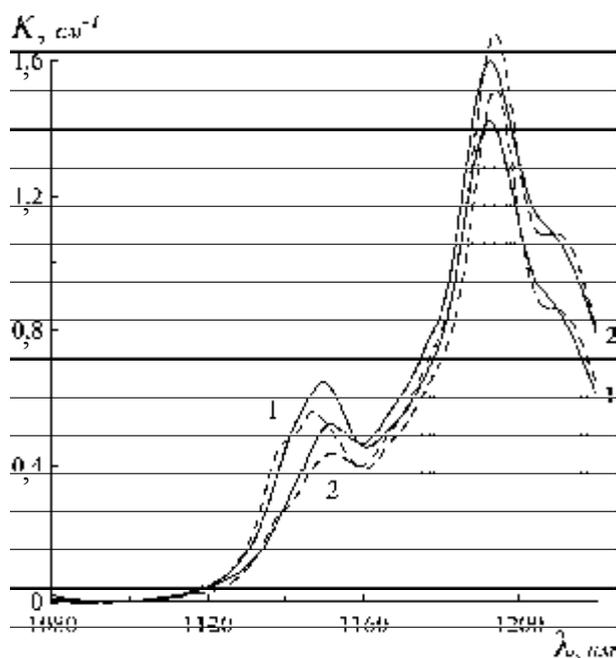


Рис. 2. Зависимости коэффициентов поглощения (K) от длины волны (λ) для бензинов марок А-76 (1) и Аи-92: — эксперимент, - - - - моделирование

граммы, позволяющей не только определять искомые значения C_1, C_2, C_3 , но и наглядно сравнивать исследуемый спектр бензина с модельным, а также вычислять линейную связь ОЧ бензина с концентрацией ароматики, т.е. бензола в модельной смеси.

В качестве примера на рис. 2 представлены два спектра бензинов разных марок А-76 и Аи-92 и их модельные спектры, которые достаточно удовлетворительно описывают все основные полосы поглощения групп CH, CH_2, CH_3 . Графический анализ модельных спектров показал, что они лучше согласуются со спектрами низкооктановых бензинов типа А-76. Для спектров бензинов марок Аи-92 и выше требуется более сложная модель, которая содержала бы четвертую составляющую,

связанную со спектром олефинов, где проявляются двойные углеродные связи.

Полученные результаты моделирования 13 образцов бензинов различных марок собраны в таблице, где также приведены паспортные данные $ОЧ_p$, и величины $ОЧ_r$, рассчитанные нами по методике [4]. Приведенные в таблице расчетные величины концентраций получены для каждого образца бензина в течение двух разных дней, характеризующих воспроизводимость измерений.

Анализ полученных данных (табл.) показал, что между ОЧ бензинов и содержанием ароматики (концентрации C_3) существует прямая связь, которую можно описать линейной зависимостью вида

$$ОЧ=72,6+0,59 C_3, R=0,96 \quad (4)$$

Таблица. Результаты моделирования спектров исследованных бензинов с разными ОЧ с точностью S, согласно (3)

№ бензина	Марка	ОЧ _p	ОЧ _r	С ₁ , %	С ₂ , %	С ₃ , %	S, ед.
				изооктана	n-гептана	Бензола	
1	А-76	76.7	76,7	50	44	6	4,4
			76,7	47	47	6	5,3
2	А-76	78.2	77,9	48	43	9	5,1
			77,9	49	39	12	3
3	А-76	78	78,1	53	37	10	2,6
			78,3	50	41	9	3,4
4	А-76	77.8	77,9	55	35	10	4,4
			77,5	55	36	9	3,7
5	А-76	75.5	75,4	53	41	6	3,2
			75,2	48	47	5	6,6
6	Аи-92	83.2	83,3	54	30	16	4
			83,3	55	29	16	4
7	Аи-95	85.1	85	54	26	20	4,8
			85,2	56	24	20	4,9
8	Аи-95	85.3	84,4	53	24	23	4,3
			84,3	54	23	23	4,5
9	Аи-92	83	83,1	53	29	18	3,6
			83,1	54	28	18	3,5
10	Аи-92	83.5	83,3	53	27	20	4,3
			83,4	50	32	18	8,1
11	Аи-98	88	87,9	57	18	25	8,8
			87,8	58	17	25	9
12	Аи-92	81.3	80,9	45	42	13	9,9
			81,2	45	42	13	10,1
13	Аи-92	84	84,5	52	28	20	6,1
			83,8	52	30	18	6,1

Здесь R – коэффициент множественной регрессии.

Рост ОЧ бензина с увеличением C_3 происходит за счет уменьшения концентрации в тройной смеси в основном n -гептана (C_2), так как величина C_1 мало меняется, варьируясь в пределах 0,45-0,58, показывая слабую зависимость от ОЧ. Зависимость $ОЧ=f(C_2)$ описывается линейной функцией вида.

$$ОЧ=94,7-0,40 C_2, \quad R=0,84. \quad (5)$$

Зависимость ОЧ от концентрации изооктана (C_1) характеризуется слабой корреляцией:

$$ОЧ=51,4+0,58 C_1, \quad R=0,28 \quad (6)$$

Однако, по величине R видно, что разброс опорных точек при расчете уравнения (5) и особенно (6) значительно больше, чем для зависимости (4). Последняя позволяет оценить величину ОЧ неизвестной марки исследуемого бензина достаточно хорошо. Полученное значение C_3 на основе разработанной методики моделирования спектра определяемого бензина характеризуется погрешностью ± 1 , что соответствует точности оценки ОЧ примерно $\pm 1, 2$.

Заключение

Разработанная методика моделирования спектра поглощения бензина позволяет с приемлемой точностью определять содержание ароматики в исследуемом образце, а затем выполнять оценку его ОЧ. В известном смысле, предложенные тройные смеси углеводородов являются аналогом контрольных топлив смесей изооктана, n -гептана и толуола, которые используются при определении ОЧ бензина по ГОСТу [9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мурадов В.Г., Санников Д.Г., Воронов Ю.Ю., Широков А.А. Исследования спектров поглощения бензинов по сравнению с изооктаном в области 1090-1220 нм // Известия Самарского научного центра РАН. 2002. №2.
2. Веснин В.Л., Мурадов В.Г., Санников Д.Г. Связь уравнения линейной множественной регрессии с видом спектра поглощения бензинов в области 1090-1220 нм // Известия Самарского научного центра РАН. 2004. №1
3. Воронов Ю.Ю., Мурадов В.Г., Санников Д.Г. Спектры поглощения бензинов в области 1090-1220 нм // Журнал прикладной спектроскопии. 2003. Т.70. №4.
4. Воронов Ю.Ю., Мурадов В.Г., Санников Д.Г. Оптические, радиоволновые и тепловые методы и средства контроля качества материалов. // Труды IX Международной научно-технической конференции. Ульяновск, 2004.
5. Kelley J.J., Callis J.B. // Analytical Chemistry. 1990. V.62. № 14.
6. Tosi C., Pinto A. // Spectrochimica Acta. 1972. V.28A.
7. Гуреев А.А., Азев В.С. Автомобильные бензины. Свойства и применение. М.: Нефть и газ, 1996.
8. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. М.: Наука, 1973.
9. ГОСТ 511-82. Топливо двигателей. Моторный метод определения октанового числа.

SIMULATION OF GASOLINE ABSORPTION SPECTRA FOR THE RANGE 1090-1220 NM

© 2005 V.G. Muradov, D.G. Sannikov, V.V. Popov

Ulyanovsk Branch of Institute of Radio Engineering and Electronics of Russian Academy of Sciences

Experimentally obtained absorption spectra for different type gasolines were modeled the wavelength range 1090-1220 nm using three hydrocarbons: iso-octane, n -heptane and benzene. The satisfactory consent which has permitted to determine the contents of aromatics in gasolines is obtained which one is connected to their octane number by directly proportional relation.