

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Специальность Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической технологии

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

Тема работы
Исследование и расчет эксплуатационных свойств моторных топлив
УДК 665.642:665.7.038.3

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
3-2Д33	Дементьева Анастасия Александровна		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Самборская Марина Анатольевна	к.т.н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент, Отделение социально- гуманитарных наук	Рыжакина Татьяна Гавриловна	к.э.к.н.		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент, Отделение контроля и диагностики	Король Ирина Степановна	к.х.н		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Кузьменко Е.А.	к.т.н.		

Томск – 2018 г.

Планируемые результаты обучения

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять базовые и специальные, математические, естественнонаучные, социально-экономические и профессиональные знания в профессиональной деятельности
P2	Применять знания в области современных химических технологий для решения производственных задач
P3	Ставить и решать задачи производственного анализа, связанные с созданием и переработкой материалов с использованием моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать новые технологические процессы, проектировать и использовать новое оборудование химической технологии, проектировать объекты химической технологии в контексте предприятия, общества и окружающей среды
P5	Проводить теоретические и экспериментальные исследования в области современных химических технологий
P6	Внедрять, эксплуатировать и обслуживать современное высокотехнологичное оборудование, обеспечивать его высокую эффективность, выводить на рынок новые материалы , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химико-технологическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды.
<i>Общекультурные компетенции</i>	
P7	Демонстрировать знания социальных, этических и культурных аспектов профессиональной деятельности.
P8	Самостоятельно учиться и непрерывно повышать квалификацию в течение всего периода профессиональной деятельности.
P9	Активно владеть иностранном языком на уровне, позволяющем разрабатывать документацию, презентовать результаты профессиональной деятельности.
P10	Эффективно работать индивидуально и в коллективе, демонстрировать лидерство в инженерной деятельности и инженерном предпринимательстве , ответственность за результаты работы и готовность следовать корпоративной культуре организации.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Центр цифровых образовательных технологий
Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 18.03.01. «Химическая технология»
(Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов)
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии

УТВЕРЖДАЮ:
Руководитель ООП
_____ Кузьменко Е.А.
(Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ
на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Бакалаврской работы

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
3-2Д33	Дементьевой Анастасии Александровне

Тема работы:

Исследование и расчет эксплуатационных свойств моторных топлив	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 13.04.18 г. №2589/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:

28.05.18 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

Исходные данные к работе	Прямогонные бензиновые дистилляты различных НПЗ
<i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i>	

<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов</p> <p><i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов, подлежащих разработке; заключение по работе).</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Модификаторы эксплуатационных характеристик бензинов 2. Методы расчета октановых чисел бензинов и их смесей 3. Постановка задачи исследования 4. Экспериментальная часть: постановка и выполнение экспериментов, проверка и модификация расчетных методов 5. Выводы и рекомендации
--	---

<p>Перечень графического материала</p> <p><i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i></p>	
--	--

<p>Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы</p> <p><i>(с указанием разделов)</i></p>	
---	--

Раздел	Консультант
Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	Рыжакина Татьяна Гавриловна
Социальная ответственность	Король Ирина Степановна

<p>Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:</p>

<p>Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику</p>	<p>15.01.18 г.</p>
--	---------------------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Самборская М.А.	К.т.н., доцент		15.01.18 г.

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
3-2Д33	Дементьева А.А.		15.01.18 г.

Министерство образования и науки Российской Федерации
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

Школа Инженерная школа природных ресурсов
Направление подготовки (специальность) 18.03.01. «Химическая технология»
(Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов)
Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии
Форма представления работы:

Бакалаврская работа

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН
выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	28.05.2018
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
20.01.17	Модификаторы эксплуатационных характеристик бензинов / технико-экономическое обоснование	20
09.02.18	Методы расчета октанового числа бензинов и их смесей / литературный обзор	20
05.03.18	Экспериментальная часть	40
18.05.18	Социальная ответственность	10
21.05.18	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	10

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Самборская М.А.	к.т.н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент ОХИ ИШПР	Кузьменко Е.А.	к.т.н.		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
3-2Д33	Дементьевой Анастасии Александровне

Школа	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

1. Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих	Бюджет научного исследования составляет 1210917,60 руб. Коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды – 27,1%.
2. Нормы и нормативы расходования ресурсов	
3. Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования	

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

1. Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения	Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Выполнение SWOT-анализа проекта.
2. Планирование и формирование бюджета научных исследований	Составление календарного плана проекта. Определение бюджета НИИ.
3. Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования	Оценка сравнительной эффективности исследования и расчета эксплуатационных свойств моторных топлив.

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. Оценка конкурентоспособности технических решений
2. Матрица SWOT
3. График проведения и бюджет НИ
4. Оценка ресурсной, финансовой и экономической эффективности НИ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Рыжакина Татьяна Гавриловна	Кандидат экономических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
3-2Д33	Дементьева Анастасия Александровна		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа	ФИО
3-2Д33	Дементьевой Анастасии Александровне

Школа	ИШПР	Отделение школы	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Бакалавриат	Направление/специальность	Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов

Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:

<p>1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения</p>	<p>Объект исследования - моторные топлива. Методика: Исследование эксплуатационных свойств моторных топлив. Рабочая зона - химическая лаборатория по исследованию моторных топлив. Область применения: Промышленные предприятия нефтехимической отрасли.</p>
---	--

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. Производственная безопасность 1.1. Анализ выявленных вредных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – физико-химическая природа вредности, её связь с разрабатываемой темой; – действие фактора на организм человека; – приведение допустимых норм с необходимой размерностью (со ссылкой на соответствующий нормативно-технический документ); – предлагаемые средства защиты; – (сначала коллективной защиты, затем – индивидуальные защитные средства). <p>1.2. Анализ выявленных опасных факторов при разработке и эксплуатации проектируемого решения в следующей</p>	<p>Анализ вредных и опасных факторов, которые может создать объект исследования.</p> <p>Анализ вредных и опасных факторов, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.</p> <p>Обоснование мероприятий по защите исследователя от действия опасных и вредных факторов.</p>
---	---

<p>последовательности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – механические опасности (источники, средства защиты); – термические опасности (источники, средства защиты); – электробезопасность (в т.ч. статическое электричество, молниезащита – источники, средства защиты); – пожаровзрывобезопасность (причины, профилактические мероприятия, первичные средства пожаротушения). 	
<p>2. Экологическая безопасность:</p> <ul style="list-style-type: none"> – защита селитебной зоны – анализ воздействия объекта на атмосферу (выбросы); – анализ воздействия объекта на гидросферу (сбросы); – анализ воздействия объекта на литосферу (отходы); – разработать решения по обеспечению экологической безопасности со ссылками на НТД по охране окружающей среды. 	<p>Анализ влияния объекта исследования на окружающую среду.</p> <p>Анализ влияния процесса исследования на окружающую среду.</p> <p>Обоснование мероприятий по защите окружающей среды.</p>
<p>3. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:</p> <ul style="list-style-type: none"> – перечень возможных ЧС при разработке и эксплуатации проектируемого решения; – выбор наиболее типичной ЧС; – разработка превентивных мер по предупреждению ЧС; – разработка действий в результате возникшей ЧС и мер по ликвидации её последствий. 	<p>Анализ вероятных ЧС, которые может инициировать объект исследований.</p> <p>Анализ вероятных ЧС, которые могут возникнуть в лаборатории при проведении исследований.</p> <p>Обоснование мероприятий по предотвращению ЧС и разработка порядка действия в случае возникновения ЧС.</p>

<p>4. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности:</p> <ul style="list-style-type: none"> – специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; – организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны. 	<p>Специальные (характерные для рабочей зоны исследователя) правовые нормы трудового законодательства.</p> <p>Организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны исследователя.</p>
--	--

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
--	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Король Ирина Степановна	Кандидат химических наук		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
3-2Д33	Дементьева Анастасия Александровна		

Реферат

Выпускная квалификационная работа содержит 101 страницу, 30 таблиц, 7 рисунков, 45 источников литературы, 4 приложения.

Ключевые слова: прямогонный бензиновый дистиллят, октановое число, экспресс-методы, октаноповышающие добавки, эксплуатационные характеристики, детонация.

Объектом исследования являются прямогонные бензиновые дистилляты различных НПЗ и индивидуальные компоненты, выступающие в роли октаноповышающих добавок.

Целью данной работы является исследование и модификация расчетных методов для определения октанового числа бензинов и их смесей с высокооктановыми компонентами, на основе данных по физико-химическим свойствам и составу.

В процессе исследования выполнены эксперименты по определению свойств и состава бензиновых дистиллятов, определена детонационная стойкость бензинов и их смесей с октаноповышающими добавками, в информационных источниках найдены расчетные формулы, выполнен их анализ и проверка на адекватность.

В результате экспериментов и расчетов сделан вывод о прогнозирующей способности методов, предложены варианты их модификации.

Область применения: промышленные предприятия нефтехимической отрасли, НПЗ и лаборатории по исследованию свойств бензина с добавлением высокооктановых добавок и разработке рецептур смешения.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие нормативные документы:

1. ТР ТС 013/2011 Технический регламент Таможенного союза «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту»
2. ГОСТ 31872-2012. Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава.
3. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава.
4. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
5. ГОСТ 5819 – 78. Реактивы. Анилин. Технические условия.
6. ГН 2.2.5.1313 – 03. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны.
7. ГОСТ 12.1.007 – 76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
8. ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны.
9. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях.

В настоящей бакалаврской работе применяются следующие сокращения:

ВОК – высокооктановый компонент

ДВС – двигатель внутреннего сгорания

НПЗ – нефтеперерабатывающий завод

ОЧ – октановое число

ОЧИ – октановое число по исследовательскому методу

ОЧМ – октановое число по моторному методу

ЦЧ – цетановое число

Оглавление

Введение	14
1 Модификаторы эксплуатационных характеристик бензинов (технико-экономическое обоснование)	16
2 Присадки к топливу. Механизмы действия присадок для моторных топлив и методы расчета октанового числа бензинов	33
3 Постановка задачи исследования	51
4 Экспериментальная часть	53
4.1 Характеристика объекта исследования	53
4.2 Определение основных физико-химических свойств исследуемого прямогонного бензина	53
4.2.1 Групповой состав	54
4.2.2 Фракционный состав	60
4.2.3 Плотность	62
4.2.4 Определение молекулярной массы бензина в бензоле	65
4.2.5 Октановое число	66
4.3 Исследование прямогонных бензинов	67
4.3.1 Результаты работы	67
4.3.2 Результаты расчета	68
4.4 Исследование смесей бензиновых дистиллятов с октаноповышающими добавками	69
4.4.1 Рецептуры и физико-химические свойства добавок	69
4.4.2 Результаты расчетов и обсуждения	76
5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	85
6 Социальная ответственность	101
Заключение	111
Список литературы	112

Приложение А	116
Приложение Б	122
Приложение Б1	124
Приложение Б2	126

Введение

Количество автомобилей на душу населения возрастает с каждым днем. Несмотря на различные новейшие технологии и внедрение новых альтернативных видов топлив, для автомобилей одним из основных остается бензин.

Бензин – вид топлива для двигателей внутреннего сгорания, получаемый в результате перегонки нефти и ряда процессов вторичной переработки, таких как риформинг, гидрокрекинг, изомеризация и пр. По назначению бензины делятся на автомобильные и авиационные, они характеризуются общими показателями качества, которые определяют их эксплуатационные характеристики и физико-химические свойства.

Массовым продуктом производства нефтеперерабатывающей промышленности является автомобильный бензин. Четверть нефти, добываемой в мире, перерабатывают в бензин. Возможно и ограниченное получение бензинов из альтернативных сырьевых источников: каменный уголь, сланцы, битуминозные пески и конечно, природный газ.

Бензины, как правило, имеют базовую составляющую – легкие дистилляты нефти, высокооктановый компонент (ВОК), антидетонационные добавки и присадки, а также присадки, улучшающие прочие эксплуатационные характеристики.

Бензины являются нефтяной фракцией, которые имеют температурные пределы кипения порядка 30-180°C, и являются смесью различных компонентов из различных технологических процессов нефтепереработки.

В настоящее время требования к качеству автомобильных бензинов очень высоки и постоянно растут, поэтому для современных усовершенствованных двигателей необходимо разрабатывать современные перспективные виды бензинов, отличающиеся улучшенными физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.

Важнейший показатель качества бензина – детонационная стойкость, которая характеризуется октановым числом. В данном исследовании

выполнены эксперименты по определению физико-химических и эксплуатационных свойств бензиновых композиций, выполнен анализ методов расчета ОЧ, что позволит разрабатывать и улучшать рецептуры моторных топлив.

1 Модификаторы эксплуатационных характеристик бензинов

1.1 Физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики бензинов

К наиболее важным характеристикам автомобильных бензинов относят: детонационную стойкость, углеводородный состав, плотность, испаряемость (фракционный состав, давление насыщенных паров).

1.1.1 Детонационная стойкость

Главным критерием качества различных автомобильных бензинов считается их детонационная стойкость, от которой (параметр, характеризующий способность топлива противостоять самовоспламенению при сжатии), в значительной мере зависят надёжность, увеличение мощности, экономичность и длительность эксплуатации мотора автомобиля.

Часто применяется методика оценивания детонационной устойчивости топлива с использованием топливных эквивалентов. Он основан на сопоставлении антидетонационных свойств испытуемого топлива с антидетонационными качествами некоторых конкретных видов топлива, взятых за эталон. В виде эталонного топлива используют химически чистые углеводороды — обладающий сильно детонирующим свойством нормальный гептан и наделённый слабыми детонирующими качествами изооктан (2,2,4-триметилпентан) и их смеси, которые удовлетворяют главным требованиям к эталонному топливу [1]:

- стабильный состав и возможность получить идентичное качество;
- продолжительный период хранения;
- антидетонационные качества, которые охватывают весь диапазон бензинов; приближённость условий сгорания в моторе к условиям сгорания товарных бензинов.

В качестве показателя антидетонационных качеств бензинов, получившего наименование «октановое число», приняли содержание изооктана в смеси со стандартным гептаном, эквивалентной по собственным антидетонационным свойствам изучаемому топливу. Октановое число чистого

с химической точки зрения нормального гептана взято за 0, а октановое число чистого с химической точки зрения изооктана — за 100. Подготавливая смеси нормального гептана с изооктаном в объёмных процентах, удастся получить эталонные смеси, обладающие детонационной устойчивостью от 0 до 100 единиц. В связи со сложностью подбора эталонного топлива, похожего на испытуемое, было решено ограничиться подбором двух эталонных смесей с тем расчётом, чтобы взятое для испытаний топливо по собственной детонационной устойчивости находилось между этими эталонами. При условии, что детонационная устойчивость выбранных смесей окажется близкой, эквивалентную смесь можно найти расчётом, учитывая пропорциональность между изменением октанового числа эталонов и показаниями, снятыми с прибора, который регистрирует детонацию.

Продолжительное время критерием детонационной устойчивости автомобильных бензинов являлось октановое число, рассчитываемое по моторному способу. В то же время на практике удалось выяснить, что октановое число при использовании моторного способа коррелирует с детонационными требованиями полноразмерных моторов во время работы на наибольших мощностях и напряжённом тепловом режиме и не вполне полноценно отражает все свойства детонационной устойчивости автобензинов в условиях их использования [1]. Поэтому разработали исследовательскую методику определения октановых чисел, характеризующую детонационную устойчивость автомобильных бензинов при работе мотора не на полной нагрузке и сниженной тепловой напряжённости (во время движения по городу).

Разницу, выявленную между октановыми числами по исследовательской методике и моторной методике одного варианта бензина, назвали чувствительностью. Чем меньше окажется чувствительность, тем лучше будут антидетонационные качества бензина. К примеру, один бензин АИ-95 обладает октановым числом по исследовательской методике (. м.) 95 ед., а по моторной методике (м. м.) — 86 ед., а второй бензин – 95,6 ед. по и. м. и 85 ед. по м. м. Чувствительность в первой ситуации меньше и, соответственно,

антидетонационные качества его лучше. Даже если бензин обладает соответствующим стандарту или техническим условиям значениями октановых чисел по исследовательскому и моторному методикам, существует вероятность того, что антидетонационные свойства бензина не полностью соответствуют требованиям мотора. Соответствие уровня качества бензина и требований мотора можно оценить сравнением реальных октановых чисел в стендовых испытаниях мотора на определённых режимах и дорожных октановых чисел на режимах разгона машины с требованиями моторов к октановым числам на данных режимах. Методики оценивания указанных показателей соответствия регулируются стандартом [1] и добавлены в совокупность методик квалификационной оценки. Увеличение детонационной устойчивости бензина также сокращает вероятность самопроизвольного воспламенения используемой рабочей смеси. При этом источниками воспламенения могут выступать перегретые выпускные клапаны, кромки прокладок, свечи, тлеющие частицы нагара и т.д. Это явление, которое нарушает стандартный процесс сгорания, стало называться калильным зажиганием. Самым опасным считается преждевременное воспламенение (до начала подачи искры), так как оно ведёт к сокращению мощности, ухудшению экономичности, увеличению риска появления детонации. При этом вероятность появления преждевременного воспламенения находится в зависимости от склонности топлива к формированию нагара в камере сгорания мотора и качеств формирующегося нагара. Во время сгорания бензинов, содержащих металлоорганические антидетонаторы и значительное количество ароматических углеводородов, вероятность возникновения калильного зажигания и преждевременного воспламенения очень значительная.

1.1.2 Химический и углеводородный состав

По химическому составу бензины отличаются групповым углеводородным составом, т.е. содержанием в них ароматических, нафтеновых, олефиновых и парафиновых углеводородов. Помимо углеводородов в бензине в незначительном количестве имеются гетероатомные углеводородные

соединения, включающие в себя серу, азот и кислород. Они оказываются в бензине из перерабатываемой нефти, а кислородные соединения формируются в ходе окисления углеводородов во время хранения бензина. Элементы бензина не включают в себя металлоорганические соединения нефти, концентрирующиеся, обычно, в высококипящих фракциях. Для улучшения эксплуатационных и физико-химических качеств автобензинов, в их состав в ограниченных объёмах добавляют кислородсодержащие элементы (простые эфиры и спирты), а также особые антидетонационные присадки, в том числе и металлсодержащие. Чтобы ограничить содержание различных антидетонационных присадок в спецификациях на бензины предусматриваются максимально допускаемые концентрации свинца, железа, марганца [1].

Ограничения на углеводородный и химический составы автомобильных бензинов:

Содержание серы – повышение содержания различных сернистых соединений в бензине ведёт к увеличению нагарообразования и износа деталей мотора, старению моторного масла, а также оказывает значительное воздействие на загрязнение окружающей среды как напрямую — выбросы твёрдых частиц, оксидов серы, так и косвенно — уменьшение эффективности функционирования каталитического нейтрализатора отработанных газов.

Содержание различных ароматических углеводородов и прежде всего бензола – увеличение содержания различных ароматических углеводородов в бензине обычно приводит к соответствующему росту их в выбрасываемых несгоревших углеводородах. Значительно менее отчётливо выражается данная связь с концентрацией канцерогенных полиароматических углеводородов: во время увеличения доли ароматических углеводородов с помощью применения толуола в бензине не наблюдается роста выбросов бенз(альфа)пирена с отработанными газами мотора. Одним из однозначно определённых последствий увеличения содержания ароматических углеводородов в бензине считается рост выбросов в окружающую среду бензола [1].

Исследованиями удалось установить, что имеется линейная зависимость содержания бензола в бензине и уровня его концентрации во всех вариантах выбросов несгоревших углеводородов: отработанных газах, испарениях из топливной системы; во время заправки машины топливом. Для машин, не оснащённых каталитическим нейтрализатором, главным источником появления выбросов бензола в атмосферу оказываются отработавшие газы (почти 70%), далее идёт поступление с испарениями (20%), и затем потери во время заправки (10%). Экспериментальные оценки продемонстрировали, что совокупная эмиссия бензола возрастает ориентировочно на 2 мг/км на каждый процент роста объёмного содержания бензола в бензине. Содержание бензола в отечественных автобензинах не должно быть больше 5,0% об. Содержание бензола в главных компонентах бензина: стабильном катализате риформинга 2,0 — 7,0% об., бензине каталитического крекинга 1,0 — 3,5% об., бензине прямой перегонки 0,5 — 1,5% об [1].

Сократить содержание бензола в вырабатываемых автобензинах удаётся следующими способами:

1. Вырезкой из бензина каталитического риформинга фракции 60—85°C, включающей в себя свыше 20% бензола, с дальнейшим применением её для получения бензола. В то же время содержание бензола в товарных бензинах сокращается практически в три раза, а октановая характеристика бензина риформинга после выделения фракции 60—85°C возрастает на 1-1,5 ед. [1].

2. Рост доли в составе товарных бензинов высокооктановых элементов, не содержащих бензол: изомеризатов, алкилата, оксигенатов (эфиров, спиртов и т.п.), а также использование нетоксичных антидетонаторов.

3. Подбор сырья и уменьшение жёсткости процесса риформинга, экстракция, а также селективное гидрирование бензола в циклогексан или алкилирование бензола в алкилароматические углеводороды. Предусматривается возможность совмещения разных вариантов, на основе специфики НПЗ, присутствия сырья, концепции переработки и интеграции с химическим производством. Совокупное содержание различных ароматических

углеводородов находится под контролем во время проведения различных квалификационных испытаний и не должно превысить 55% об.

Содержание олефиновых углеводородов – наибольшее содержание олефиновых углеводородов в товарных автобензинах не должно быть больше 18%, так как они считаются главным источником формирования смолистых веществ в бензине. Повышение содержания олефиновых углеводородов тоже воздействует на увеличение эмиссии в окружающую среду озonoобразующих веществ и токсичных диеновых соединений с отработанными газами.

Содержание оксигенатов (общее по концентрации кислорода и по отдельным эфирам и спиртам) – оксигенаты обладают высокой детонационной стойкостью, что помогает заменить ими ароматические углеводороды, к тому же они способствуют уменьшению токсичности отработанных газов машин. В то же время в случае содержания в бензине оксигенатов свыше 2,7% по кислороду отмечается рост массового и удельного расходования топлива в связи с низкой теплотой сгорания оксигенатов, а также снижение мощности мотора автомобиля. В связи с этим, исходя из экологических предпосылок, содержание оксигенатов в бензине должно равняться 2,0 — 2,7% по кислороду [1]. При этом в спецификации на автомобильные бензины добавлены также нормы на наибольшее содержание отдельных оксигенатов.

1.1.3 Вязкость и плотность

Один из ключевых критериев качества моторного топлива – вязкость. От вязкости будет зависеть надёжность функционирования топливной аппаратуры, возможность применения топлива во время установления низкой температуры, противоизносные качества, процесс сгорания и испарения топлива. Выделяют кинематическую и динамическую вязкость. Динамическую вязкость измеряют в пуазах, а единица кинематической вязкости – стокс ($\text{см}^2/\text{с}$).

Вязкость бензина находится в зависимости от его фракционного и химического состава. При увеличении содержания нафтеновых и ароматических углеводородов и утяжелении фракционного состава топлива его вязкость увеличивается. Сейчас вязкость автомобильных бензинов в

спецификациях не нормирована. Вязкость автобензинов зависит от температуры и давления. С уменьшением температуры и увеличением давления вязкость бензинов увеличивается. Для того чтобы определить вязкость, пользуются приборами, которые называются вискозиметры.

Плотность выступает и как физическое свойство бензина, и как эксплуатационный критерий: ею пользуются для пересчёта объёма и массы бензина на местах изготовления, потребления, при перевозке, а также для определения топливной экономичности, запаса хода, определения регулировочных и конструктивных параметров агрегатов и узлов.

По плотности можно примерно судить также об углеводородном составе бензина, так как значения её для разных групп углеводородов разные. Например, для фракций с равными значениями температур начала и конца кипения плотность будет наименьшей, если они составлены из парафиновых углеводородов, и наибольшей, если содержат главным образом ароматические углеводороды. Методики расчёта плотности основываются на определении массы единицы объёма топлива. При этом в спецификациях на различные автобензины плотность нормировалась при достижении температуры 20°C, а сейчас произведён переход на нормирование при достижении температуры 15°C [1]. Максимально оперативно плотность бензина можно рассчитать с использованием ареометра; максимально удобно и точно — бикапиллярным пикнометром.

1.1.4 Испаряемость

Испаряемость бензина можно оценить с помощью показателей летучести и фракционного состава (в виде давления насыщенных паров, потерь от испарения и склонности к формированию паровых пробок). Испаряемость бензина призвана обеспечить оптимальность состава топливовоздушной смеси на каждом режиме работы мотора вне зависимости от метода её приготовления. В соответствии со способом изготовления смеси топлива и воздуха, выделяют моторы карбюраторные, где состав топливовоздушной смеси чаще всего

зависит от конструкции карбюратора, и инжекторные (с впрыском), где состав смеси может быть отрегулирован с помощью электронной системы в соответствии с состоянием мотора и условиями его работы.

С испаряемостью бензина связывают такие свойства двигателя, как пуск при низких температурах, вероятность формирования паровых пробок в системе питания в летний период времени, приёмистость автомобиля, быстрота прогрева мотора, а также расход топлива и износ цилиндропоршневой группы. При этом фракционный состав бензинов определяется значениями температур начала перегонки и выкипания: 10, 50, 90% объёма бензина, конца кипения; объёмом остатка в колбе и потерями (%). В последние годы стали чаще использовать объёмы (%) испарившегося бензина при температуре 70, 100, 180 °С. Характеристику бензина по холодному запуску обычно связывают со значением температуры перегонки 0% бензина или объёмной долей (%) бензина, перегоняемого при 70°С [2].

Основная часть автомобилей современного типа отличаются хорошими характеристиками по холодному запуску, и важность этого критерия спецификации в виде фактора, призванного ограничить запуск, несколько уменьшилась при наличии достаточной испаряемости для осуществления прогрева и обеспечения управляемости во время движения. Характеристики прогрева и управляемости во время движения чувствительны к значению испаряемости средних фракций, обозначенной в спецификациях температурой перегонки 50% бензина или объёмной долей бензина, перегоняемого при 100°С.

Содержание различных тяжёлых фракций бензина ограничено, так как в некоторых условиях использования они способны испаряться не целиком и попадать в цилиндры мотора в жидком состоянии. В таком случае топливо в цилиндрах будет смывать масляную плёнку, в связи с чем повышается износ, происходит разжижение масла, увеличение расхода топлива.

В спецификациях на различные автомобильные бензины предусматриваются ограничения для давления насыщенных паров, в

соответствии с климатическими условиями. Это физическое свойство топлива влияет на уровень надёжности функционирования топливной системы, а также на потери в связи с испарениями, которые загрязняют атмосферу во время хранения, перевозки и использования бензина. В условиях лабораторных испытаний давление насыщенных паров устанавливают при температуре $37,8^{\circ}\text{C}$ и регламентированном соотношении жидкой и паровой фаз [2]. При этом испаряемость топлива влияет на выбросы автомобилей. Такое влияние особенно выражено при использовании автомобиля в условиях жаркой и холодной погоды. Во время холодной погоды низкая испаряемость повышает длительность запуска мотора, и, так как топливовоздушная смесь оказывается экстремально обогащённой, выбросы несгоревших углеводородов оказываются довольно значительными. При прогреве мотора недостаточная испаряемость бензина ведёт к обеднению смеси в начале процесса ускорения, и, если машину отрегулировали на режим, приближенный к пределу обеднения, то могут появиться проблемы приёмистости в связи с чередованием периодов, когда топливовоздушная смесь оказывается за границами диапазона воспламенения. В подобные периоды повышаются выбросы оксида углерода и несгоревших углеводородов. Для машин, в которых есть воздушная заслонка, с ручным управлением, проблемы приёмистости можно смягчить с помощью усиленного дросселирования на протяжении длительного времени. Однако это ведёт к ещё более значительному обогащению смеси и, соответственно, к росту выбросов оксида углерода и несгоревших углеводородов. При установлении жаркой погоды главная проблема выражается в формировании паровых пробок из-за испарения бензина, происходящего в топливном насосе и в трубопроводах подачи топлива, что способно ограничить подачу топлива в мотор. Это вызывает обеднение смеси и ухудшение приёмистости либо, в экстремальных ситуациях, остановку мотора. В машинах с карбюраторными моторами высокое значение испаряемости тоже порой приводит к кипению топлива в поплавковой камере, из-за чего в цилиндры поступит очень богатая топливовоздушная смесь и, как итог, возрастают выбросы несгоревших углеводов и оксида углерода.

Наибольшую испаряемость можно держать под контролем, используя одну из двух методик:

— отслеживания максимального значения температуры, при достижении которой установится отношение пар-жидкость, равняющееся 20;

— расчёта индекса испаряемости или индекса паровых пробок (ИПП), выступающего функцией давления насыщенных паров и объёма топлива в %, испарившегося при температуре 70°C.

$$\text{ИПП} = 10\text{ДНП} + 7V70,$$

где ДНП — значение давления насыщенных паров, кРа, V70 — значение количества топлива, испаряющегося при 70 °С, %.

Последний метод регулирования наибольшей испаряемости добавлен в ГОСТ Р 51105-97 и ГОСТ Р51866-2002 [3,4,5]. В соответствии с этими спецификациями, все автобензины по испаряемости делятся на 5 и 10 классов соответственно. Использование бензина какого-либо класса зависит от климатических условий и от спецификации автомобиля.

1.2 Присадки к топливам

Существует свыше 20 главных типов присадок, а количество композиций, применяемых на практике, включает сотни наименований. Основная часть из них используется для того, чтобы улучшить процессы горения топлива и, за счёт этого, уменьшить токсичность продуктов сгорания [3]. Принципиальный ассортимент присадок, напрямую или косвенно способствующих улучшению экологических характеристик топлива, приведён в таблице 1

Таблица 1 – Ассортимент присадок

Присадки	Назначение
Деактиваторы металлов	Позволяют связать в неактивные комплексы железо, медь и иные металлы - промоторы окисления углеводородов
Антиоксиданты и стабилизаторы	Увеличивают окислительную способность топлив, за счёт этого предотвращая смоло-

	и осадкообразование
Антидымные присадки	Сокращают концентрацию дыма в отработавших газах дизельных моторов, но мало воздействуют на выбросы иных токсичных элементов
Антинагарные присадки	Сокращают нагарообразование в камере сгорания, на клапанах и распылителях форсунок дизельных моторов
Моющие присадки	Сокращают формирование отложений на деталях мотора и топливной аппаратуры, в том числе моторов с прямым впрыском бензина. Дополнительно придают топливам антикоррозионные и антиобледенительные качества
Антидетонаторы	Способствуют предотвращению детонационного горения бензинов
Антистатические присадки	Способствуют предотвращению накопления зарядов статического электричества в топливах
Промоторы воспламенения	Помогают улучшить воспламеняемость дизельного топлива
Диспергирующие присадки к мазутам	Увеличивают физическую стабильность остаточных топлив, улучшают их смесеобразование с воздухом, наделены защитными качествами
Антисажевые присадки	Уменьшают значение температуры выгорания сажи на поверхности сажевых фильтров
Катализаторы горения	Увеличивают успешность горения остаточного топлива

Использование присадок не должно приводить к ухудшению эксплуатационных и физико-химических качеств топлив. Однако при этом допускаются отклонения от значений нормируемых показателей, которые косвенно определяют уровень качества нефтепродукта. Они особым образом оговариваются в технических документах на присадки и топлива. Однако такие отклонения необходимо допускать в виде временных, и создавать присадки, свободные от указанных недостатков.

Рассмотрим рецептуры антидетонационных присадок и добавок на базе патентов РФ, обладающие дополнительными характеристиками, которые улучшают качество топлив.

1.2.1 Октаноповышающие и антикоррозионные добавки

Согласно патенту [4] добавка к автомобильным бензинам вводится в базовый бензин в количестве 3-15 мас. %. Для приготовления предлагаемой добавки используют следующие продукты:

- в качестве обводнённого этилового спирта используют спирты (с содержанием воды от 0,5 до 5,4 мас. %) - синтетический денатурированный по ТУ 2421-072-05766563-2003, гидролизный ректифицированный технический денатурированный по ТУ 2421-003-32465440-99 или ТУ 2421-068-05766563-2001;

- метанол по ГОСТ 2222-95 или метанольно-эфирную фракцию производства этилового спирта, содержащую до 80 мас. % метанола, спирты C_2-C_5 , простые и сложные эфиры спиртов C_1-C_5 и др.

- изопропанол по ГОСТ 9805;

- изобутанол технический по ГОСТ 9536;

- побочный продукт производства бутиловых спиртов (бутил-бутанольноформиатная фракция), представляющий собой смесь спиртов C_1-C_8 , альдегидов, простых и сложных эфиров, при этом основное содержание составляют спирты C_4 (изобутанол и н-бутанол);

- «сивушное масло» - по ГОСТ 17071, которое является смесью спиртов: изобутилового, амилового, этилового, н-пропилового, воды и незначительного

количества других органических соединений. Отход получают в процессе ректификации этилового спирта;

- в качестве ингибитора коррозии, относящегося к комплексным солям алкиламинов и насыщенных или ненасыщенных моно- или дикарбоновых кислот, может быть использована антикоррозионная присадка ИНКОР, выпускаемая по ТУ 0257-005-11475232-2005, или комплексное соединение диэтаноламина и жирных кислот C_{10} - C_{18} , и другие соединения из этого класса [4].

Добавку к автомобильному бензину согласно данному патенту готовят с применением стандартного оборудования с помощью смешения элементов до получения однородного по своему составу раствора. При введении в базовое топливо (ОЧИ 70) приготовленных образцов предлагаемой добавки наблюдается прирост октанового числа по исследовательскому методу (Δ ОЧИ) на 3-8 единиц.

Таким образом, предлагаемая добавка к автомобильному бензину при заявленном соотношении компонентов обладает высокой антидетонационной эффективностью, обеспечивает стабильность топлива при низких температурах и не вызывает коррозии по отношению к металлам.

Авторы патента [5] предлагают добавки к обводнённым топливам, которая представляет собой раствор эквимолекулярной смеси ненасыщенной жирной монокарбоновой кислоты с числом углеродных атомов 18-20 с алканоламином в органическом растворителе, совместимом с топливом.

Соотношение компонентов следующее, мас. %:

- эквимолекулярная смесь ненасыщенной жирной монокарбоновой кислоты с алканоламином - 10-60;

- органический растворитель - 40-90.

Добавку получают смешиванием ненасыщенной жирной монокарбоновой кислоты с алканоламином, взятых в эквимолекулярном соотношении, в среде органического растворителя, совместимого с топливом, при комнатной температуре.

Топливная композиция включает бензин, стабилизирующую добавку и органический растворитель, совместимый с топливом, соответствующий растворителю в добавке. Соотношение компонентов следующее, мас. %:

- стабилизирующая добавка - 2,0-13,0;
- органический растворитель - 5,0-10,0;
- бензин - остальное.

Стабилизирующая добавка призвана обеспечить фазовую стабильность обводнённых топлив, обладает антикоррозионным действием, повышает октановое число бензинов и антидетонационные характеристики топлив [5].

В патенте [6] добавка к бензину включает в себя 1,0-20,0% октаново-повышающего элемента на основе кислород- или азотсодержащего соединения, 0,5-1% моюще-антикоррозионного элемента, являющегося смесью полиоксиэтилированных эфиров моноэтаноламидов синтетических жирных кислот фракции C_{10} - C_{16} , или продуктом конденсации кубовых остатков изготовления метилдиэтаноламина и жирных кислот C_{12} - C_{24} или раствором смеси производных имидазолинов в органическом растворителе, и до 100 изопропилового спирта. В виде октаново-повышающего элемента в добавке содержится N-метиланилин, или метил-трет-бутиловый эфир, или диизопропиловый эфир. При этом в топливной композиции на основании бензина содержится добавка указанного выше состава в количестве 1,0-15,0 мас. %. Использование этого изобретения помогает увеличить производство неэтилированных высокооктановых автобензинов, наделённых высокими эксплуатационными, в том числе, антикоррозионными качествами [6].

1.2.2 Октаново-повышающие и моющие присадки

Комплексная добавка в автомобильный бензин по патенту [7] вводится до 10 мас. % и представляет собой в мас. %: монометиланилин 15-18, метилбензоат 5-6, спирты в сумме 20-40, эфиры в сумме остальное до 100. В качестве эфиров используют диизопропиловый, и/или метил-трет-бутиловый, и/или метил-трет-амиловый, и/или этил-трет-бутиловый, и/или этил-трет-

амиловый эфир. В качестве спиртов используют изопропиловый, и/или изоамиловый, и/или изобутиловый спирт. Технический результат - увеличение октанового числа топлива, снижение токсичности отработавших газов, уменьшение расхода топлива, увеличение мощностных показателей двигателя, отсутствие расслоения и выпадения осадка в топливе с присадкой при отрицательных температурах [7].

Разработанная добавка к бензинам по патенту [8] содержит 10-20% монометиланилина, 0,05-0,15% ферроцена и/или (α -гидроксиизопропил)ферроцена, 0,05-0,8% продукт конденсации полиамина $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{NH}_2$, где $n=0-4$ с карбоновыми кислотами C_7-C_{20} , 0,01-1% четвертичных аммониевых солей высших карбоновых кислот и полиэтилен (или пропилен) полиаминов с числом аминогрупп от 2 до 8 и/или их смесь, остальное этиловый спирт со стабилизатором. Композиция с добавкой обладает высокой антидетонационной эффективностью при концентрациях до 8 мас. % с хорошими защитными и моющими свойствами [8].

В патенте [9] описана присадка к моторному топливу, содержащая 10-50% продукта взаимодействия моноэтаноламина и/или диэтаноламина и монокарбоновой кислоты с формулой: $\text{R}-\text{COOH}$, где R - изопарафиновый, алкилциклопарафиновый и олефиновый углеводородный радикал, который содержит 10-30 атомов углерода, взятых в молярном соотношении амин : кислота, равном 1 : 2 - 1 : 3, и до 100% углеводородной фракции, выкипающей в температурном интервале 250-500°C. Применение присадки помогает получать экологически чистые моторные топлива, которые обладают высокими антикоррозионными и моющими качествами [9].

1.2.3 Улучшающие экологические характеристики и октаноповышающие добавки

В патенте [10] авторы предлагают добавку к бензину, которая включает 30-97% диизопропилового эфира, 1-60% изопропилового спирта, 0,001-1,5% альфа-нафтола и/или гидрохинона. Топливная композиция на основе бензина содержит 3-20 мас. % вышеуказанной добавки. В качестве основы топливная

композиция содержит бензиновую фракцию, выкипающую до 225°C. Использование изобретения позволит расширить ассортимент производимых товарных бензинов при параллельном повышении их антидетонационных свойств и экологических показателей [10].

По патенту [11] добавка к бензину представляет собой продукт этерификации метиловым спиртом фракции углеводородов C₄-C₅ каталитического крекинга. Топливная композиция на основе бензина содержит 1-30 мас. % вышеуказанной добавки. В качестве основы топливная композиция содержит бензиновые фракции, выкипающие до 225°C, или смесь бензиновых фракций и изомеризата. Использование добавки позволяет улучшить эксплуатационные и экологические характеристики топлив [11].

Предложенная авторами патента [12] добавка отличается следующим составом: 30-45% N-метиланилина, 51,3-65,1% кислородсодержащего соединения, 3-4% присадки «АВТОМАГ», 0,1-0,2% экранированного фенола, 0,2-1,5% антиокислителя аминного типа с рабочим диапазоном температур выше 150°C, 0,2-0,3% аминофенола. Добавка помогает увеличить антидетонационные качества - (октановое число), а также уменьшить содержание вредных элементов в выхлопных газах, отложение смол на системе питания мотора, сделать более продолжительным период службы катализаторов очистки выхлопных газов [12].

В соответствии с патентом [13], рецептура добавки содержит 0,05-0,5% ферроцена и/или его производных, 10-40% ароматического амина, 0,1-10,0% амида, 0,05-0,2% соли магния и органической кислоты и остальное - оксигенат. Изобретение позволяет добиться существенного увеличения октанового числа базового бензина по сравнению с прототипом при относительно низких концентрациях ферроцена, ароматических аминов, амидов и оксигенатов за счёт проявления совокупных синергетических эффектов. В результате её применения достигается увеличение октанового числа от 4,5 до 14,5 единиц (по исследовательскому методу) в зависимости от свойств базового бензина и количества добавки. Добавка призвана обеспечить химическую и фазовую

стабильность топлива, уменьшает его потери во время хранения и транспортировке с помощью уменьшения испарения. Она также помогает удалить отложения во впускной системе двигателя и уменьшает содержание токсичных элементов в отработанных газах [13].

Таким образом, можно сделать вывод, что разработка приемлемых, эффективных, экономически выгодных и простых по приготовлению рецептур антидетонационных добавок и присадок, является перспективным направлением для улучшения антидетонационной характеристики, соответственно, и качества бензинов.

2 Присадки к топливу. Механизмы действия присадок для моторных топлив и методы расчета октанового числа бензинов

2.1 Актуальность использования присадок.

Прогресс автомобилестроения, возникновение всё более теплонапряженных моторов приводят к ужесточению условий использования в них масел и топлив. Дальнейшее увеличение потребления нефтепродуктов ведёт к возникновению необходимости получения моторных топлив из нефтей разных месторождений, и продуктов вторичных процессов нефтепереработки. Новые проблемы в области химмотологии приводят к появлению новых, более улучшенных технологических процессов переработки нефти. В эксплуатацию поступают топлива с особыми эксплуатационными качествами, ещё не полностью исследованными при практическом применении. Всё это приводит к возникновению дополнительных задач и в сфере разработки, и в сфере применения присадок к топливам.

Предполагалось, к примеру, что топлива, полученные с использованием гидроочистки и углублённого гидрирования, из-за удаления коррозионно-агрессивных и малостабильных элементов станут отвечать требованиям моторов и добавлять к ним различные присадки не понадобится [28]. В то же время практика продемонстрировала, что в данные топлива всё же следует добавить присадки для исправления эксплуатационных качеств, ухудшающихся во время очистки (противоизносные качества, химическая стабильность). Следует улучшить также противокоррозионные качества данных топлив (как в прочем и всех иных) добавлением разных защитных присадок. Увеличение расходования топлива приводит к росту скоростей перекачки и фильтрования, что приводит накоплению зарядов статического электричества, из-за этого особо важную роль обретают различные присадки, рассеивающие или нейтрализующие данные заряды (антистатические). То есть с совершенствованием техники – увеличением количества двигателей и их модернизацией – актуальность использования присадок к топливам растёт и ассортимент их становится шире [28].

2.2 Виды присадок

В настоящее время используются различные присадки к топливам, обладающие очень разнообразным назначением, и количество функциональных типов присадок всё увеличивается. Поэтому предложена классификация, объединяющая различные известные присадки в несколько главных групп [26].

I. Присадки, которые улучшают энергетические качества топлив и процесс их сгорания в моторах: антидетонаторы и сопровождающие их противонагарные присадки к бензинам ("модификаторы" нагаров), призванные улучшить процесс сгорания среднедистиллятных топлив и остаточных топлив (увеличивающие полноту сгорания среднедистиллятных топлив, сокращающие объём отложений во время сгорания остаточных топлив, противодымные присадки, присадки для сокращения периода задержки самовоспламенения топлив) [26].

II. Присадки, помогающие сохранить качества топлив во время их хранения, при транспортировке и в ходе использования в двигателях; антиокислительные, деактиваторы металлов, диспергирующие [26].

III. Присадки, способные предотвратить вредное влияние топлив на топливную аппаратуру, ёмкости и трубопроводы: противоизносные, противокоррозионные [26].

IV. Присадки, позволяющие облегчить эксплуатацию моторов при установлении низких температур: противообледенительные, в том числе способные предотвратить формирование кристаллов льда в авиационных топливах, приводящие к улучшению низкотемпературных качеств топлив (депрессорные) [26].

V. Присадки разного назначения: увеличивающие электропроводность топлив (антистатические), биоциды, коагулянты, красители, присадки для ускорения приработки запчастей двигателей и иные [26].

Ещё известны присадки, выполняющие в топливе несколько разных функций, к примеру, противокоррозионные, противоизносные, антиокислительные или диспергирующие одновременно. В то же время

объединить в одном веществе все необходимые качества вряд ли удастся, в связи с этим важное значение обретает разработка особых композиций присадок. Данные композиции должны быть экономичными и эффективными; при этом необходимо, чтобы содержание компонентов оказалось минимальным. Ключом к решению данной проблемы может стать явление синергизма, которое в последнее время привлекает всё большее внимание различных исследователей. Разработка присадок – синергистов, создающих в смеси эффект, больший, чем можно было ожидать в соответствии с правилом аддитивности, помогает подбирать композиции, в которых довольно малые количества элементов помогают решить ряд химмотологических проблем [27].

Использование эффективных присадок и их различных композиций к топливам нередко ограничено второстепенными, но на практике оказывающимися важными требованиями к ним. Присадка должна:

- быть доступной и недорогой по цене;
- сгореть в топливе без каких-либо отложений;
- раствориться в топливе или компонентах;
- не ухудшать иные качества топлива;
- быть устойчивой в топливе независимо от условий эксплуатации;
- совмещаться с иными присадками, нужными для топлива этого

типа.

Спецификациями на отдельные топлива уже допускается добавление к ним нескольких присадок разного либо одинакового назначения, а в отдельных спецификациях есть требования об обязательном добавлении присадок определённого типа (к примеру, противообледенительной, антистатической, антиокислительной, противокоррозионной) Выпуск современных топлив высокого качества без добавления различных присадок вряд ли можно считать рациональным [27,28].

2.3 Антидетонационные добавки

Антидетонационные добавки – химические вещества, которые разрушают пероксиды, сформированные на этапе предпламенного сжигания топлива и вызывающие детонацию

Двигатель внутреннего сгорания инициируется искровым зажиганием. Пламенные фронтальные вентиляторы выходят из свечи зажигания, быстро и плавно перемещаются по камере сгорания до тех пор, пока почти все топливо не будет израсходовано. В заключении издается звук, вызванный аномальным сгоранием, называемым детонацией. Некоторые из несгоревших компонентов смеси зажигаются спонтанно (автоматически воспламеняются) и сгорают очень быстро. Другими словами, автоматическое зажигание является самовозгоранием, что приводит к быстрой реакции воздушно-топливной смеси в двигателе. Скорость пламени во много раз больше нормальной искры зажигания. В возвратно-поступательном двигателе шум, связанный с автоматическим зажиганием, называется детонацией. Стук из-за автоматического зажигания также называется искровым ударом. Возникающее в результате резкое повышение давления в цилиндре создает характерный звук стука. Сгорание – очень быстрая серия химических цепных реакций между парами топлива и кислородом. Антидетонационные добавки прерывают цепные реакции, которые приводят к автоматическому зажиганию (детонации). Антидетонационные добавки были введены в 1920-х годах, чтобы обеспечить октановый рейтинг, необходимый для того, чтобы разработчики автомобилей могли увеличить коэффициенты сжатия двигателя до уровней, обеспечивающих приемлемую эффективность и производительность [26].

Существует широкий спектр антидетонационных добавок:

- Оксигенаты: метил-трет-бутиловый эфир (МТБЕ), этил-трет-бутиловый эфир (ЕТБЕ), третичный амиловый метиловый эфир (ТАМЕ), диизопропиловый эфир (ДИПЕ); спирты - метанол, этанол, третичный бутиловый спирт (ТВА).

Перечисленные вещества являются компонентами топлива, поэтому их можно добавлять в больших количествах (3% об. метанол до 15 об.% МТБЭ).

- Ароматические углеводороды (ароматические соединения): толуол, ксилол и бензол.

Последний токсичен (включая канцерогенность), и поэтому его количество ограничено 1 об.%. Максимально допустимая концентрация ароматических соединений в бензине составляет 35 об.% [26].

- Ароматические амины: м-толуидин, п-толуидин, п-трет-бутиланилин, технический псевдокумидин, N-метиланилин и кумидины.
- Металлоорганические соединения (карбонилы): метилциклопентадиенилмарганец (трикарбонил), пентакарбонил железа и ферроцен (дициклопентадиенил) железа. Добавки основаны на металлах марганца и железа [26].

В настоящее время наиболее распространенными антидетонационными добавками являются оксигенаты и ароматические соединения.

Антидетонационная присадка на основании метилтретбутилового эфира (МТБЭ) не ядовитая, отличается повышенной теплотой сгорания, может быть хорошо смешана с бензином в любом соотношении, не агрессивная к материалам конструкции. В случае добавления 10% МТБЭ октановое число увеличивается на 2,1–5,8 единиц (по исследовательской методике), при добавке 20% - на 4,6-12,6 единиц. Также в случае введения МТБЭ в бензин в количестве 11% минимальная температура холодного пуска мотора уменьшается на 10-12 °С. Максимальная величина допустимого содержания МТБЭ (ТУ 38.103704-90) или его смеси "Фетерол" (ТУ 301-03-130-93) в российских бензинах равняется 15%.

Высоким спросом пользуются присадки «АДА» и «ФеррАДА» к моторному топливу:

Антидетонационная присадка АДА на основании ароматических аминов используется для улучшения детонационной стойкости бензинов и для повышения октанового числа бензиновых фракций.

1) В состав включён монометиланилин, стабилизированный антиокислителем;

2) Физические характеристики: маслянистая прозрачная жидкость от жёлтого до светло-коричневого цвета;

3) Массовая доля монометиланилина не меньше 98,0%;

4) плотность при 15 °С не меньше 973 кг/м³;

5) Октановое число смеси изооктана и нормального гептана, взятых в соотношении 70:30 по объёму, при добавлении 1,5% масс. присадки АДА должно увеличиться в единицах, не меньше 6.

Главные преимущества добавки АДА:

а) возможность реформулирования бензинов А-76 (АИ-80) в бензин АИ-92 и АИ-92 в АИ-95 на основании использования этой присадки; - существенно меньшая токсичность в сравнении с ТЭС (тетроэтилсвинец) и марганцевыми присадками;

б) начало действия добавки целой молекулой при более низких температурах в самом начале формирования перекисных соединений;

в) полная совместимость с иными присадками и добавками;

г) усовершенствованные формулы выхлопных газов.

Присадку АДА можно применять для смешения с МТБЭ с целью уменьшения процента ввода эфира и стабилизации бензинов, что ведёт к существенному сокращению расходов на изготовление бензинов [29].

Присадка "ФеррАДА":

Многофункциональная антидетонационная присадка ФеррАДА используется для улучшения эксплуатационных качеств автомобильных бензинов: увеличивает детонационную стойкость бензинов и придаёт им моющие, антикоррозионные и антиобледенительные качества.

1) физические характеристики: прозрачная жидкость жёлто-красного цвета;

2) Массовая доля железа не меньше 0,30%;

3) Плотность при 20°С в пределах 970-985 кг/м³.

4) Октановое число смеси изооктана и нормального гептана, взятых в соотношении 70:30 по объёму, в случае добавления 1,0% масс. присадки ФеррАДА должно увеличиться в единицах, не меньше 7.

Главные преимущества добавки ФеррАДА:

а) возможность реформулирования бензинов А-76 (АИ-80) в бензин АИ-92 и АИ-92 в АИ-95 на основе применения этой присадки;

б) существенно меньшая токсичность в сравнении с ТЭС и марганцевыми присадками;

в) полная совместимость с иными присадками и добавками;

г) усовершенствованные формулы выхлопных газов;

д) начало действия добавки целой молекулой при более низких температурах в самом начале формирования перекисных соединений.

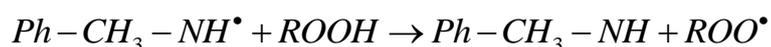
Присадку ФеррАДА можно применять с целью смешения с МТБЭ для уменьшения процента ввода эфира и стабилизации бензинов, что ведёт к существенному уменьшению расходов на производство бензинов [29].

2.4 Механизмы действия присадок для моторных топлив

Механизм действия антидетонационных присадок

Большинство исследователей придерживаются пероксидной теории для объяснения механизма действия антидетонационных присадок [14,20]. Согласно этой теории антидетонаторы предотвращают распад продуктов предпламенного окисления топлива с взрывом, который может произойти до начала нормального горения топливной композиции. При сжатии топливной смеси в камере сгорания формируется повышенная температура и начинается процесс окисления углеводородов с образованием большого количества пероксидов. Так как пероксиды являются химически неустойчивыми соединениями и разлагаются с взрывом, то препятствовать их накоплению можно разрушая пероксиды антидетонаторами.

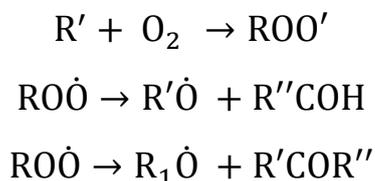
Например, разрушение пероксидов ароматическими аминами (N-метиланилина), в этом случае механизм действия присадки будет протекать по следующей реакции:



Энергетический положительный эффект реакции равен 59 кДж/моль (14 ккал/моль) [14]. Эффективность антидетонатора оценивается по степени легкости образования свободных радикалов, которые реагируют с пероксидами.

Автор ряда статей Яблонский А.В. рассматривает донорно-акцепторный механизм действия антидетонационных добавок с позиции квантово-химической теории. Согласно исследованиям автора, потенциал ионизации добавки влияет на взаимодействие присадки с топливом и эффективность антидетонатора. А ионные и ион-радикальные реакции имеют приоритетное значение, как в самом процессе горения, так и на стадии предпламенных реакций [15].

По результатам исследований кинетики реакций Магарил Р.З. выявил, что при условии высокой температуры в двигателе внутреннего сгорания образование гидроперекиси практически не возможно. Поэтому им предложен механизм альдегидной теории горения [16,17]:



Согласно теории в условиях высокой температуры и давления в бензиновом двигателе происходит распад пероксидных радикалов с последующим формированием:

- альдегидов, обладающих низкой детонационной стойкостью, при условии наличия радикалов со вторичным углеродным атомом $R_{BT}O\dot{O}$;
- кетонов, обладающих высокой детонационной стойкостью, при условии наличия пероксидных радикалов с третичным углеродным атомом $R_{TP}O\dot{O}$ [16, 17].

Таким образом, эффективность антидетонаторов прежде всего характеризуется скоростью и полнотой дезактивации продуктов распада менее термически стабильных парафиновых углеводородов и продуктов распада,

приемистость к которым у добавок выше [1]. Приемистость топлива к антидетонаторам в ряду углеводородов следующая: парафины> нафтены>олефиновые углеводороды> ароматика [14].

2.5 Эффективность применения спиртов и аминов в качестве антидетонационных присадок

В качестве антидетонационных присадок большее применение находят неароматические амины и спирты (метанол запрещен к применению на территории стран Таможенного союза), различной молекулярной массы, а так же их смеси. Использование спиртов имеет ряд преимуществ: они доступны, легко синтезируются (производство из возобновляемого сырья), малотоксичны и обладают высокими антидетонационными свойствами. В качестве антидетонационных присадок изучены трет-бутиловый спирт, изопропиловый спирт, диметилкарбонат, амины неароматического характера: диэтиламин, этилендиамин, гексамителендиамин. Эти вещества давно используются в качестве антидетонационных присадок, но их влияние до сих пор не до конца изучено. В некоторых случаях наблюдается эффект ингибирования, а в других наоборот повышается осмоляемость автобензинов, а это очень важно при их транспортировке и хранении [19].

Для выявления эффектов в работе [19] в качестве бензиновой основы использован прямогонный бензин. В исследованиях в применяемом бензине содержание ароматических углеводородов не превышает 1.2 % масс., непредельные углеводороды отсутствуют. Оценку детонационной стойкости авторы производили факультативным (не стандартным) методом на анализаторе «ОКТАНОМЕТР» типа SHATOX модель SX-100M по исследовательскому методу (RON). Оценка окисляемости (осмоляемости) осуществлялась по показателю-содержание фактических смол (в токе воздуха по Бударову). В начале была изучена эффективность применения индивидуальных присадок. Результаты определения ОЧ показали (рисунок 1), что даже при достаточно высокой концентрации индивидуальные присадки не показывают товарные значения по октановому числу (RON – по

исследовательскому методу). Чистый бензин имеет RON-54 пункта. При этом характер изменения октанового числа не был прямо пропорционален изменению концентрации [19].

Наибольший антидетанационный эффект проявляется при концентрациях до ~3-5 % масс.. Из ряда исследованных наибольшей эффективностью обладают трет-бутиловый и изопропиловый спирты. При концентрации их в бензине ~ 3 % масс. RON соответственно 77 и 75. Из аминов наибольший эффект достигается от использования диэтиламина RON-74. Наименьший эффект достигается от действия диметилкарбоната RON-59.1. Результаты по осмоляемости показывают (рисунок 2), что при концентрации этих присадок в бензине 1 % масс. для трет-бутилового спирта, изопропилового спирта и диэтиламина наблюдается эффект снижения осмоляемости, так как содержание фактических смол соответственно 2.5, 7.3 и 8.7 мг/100 см³ при содержании фактических смол в исходном бензине 8.8 мг/100 см³.

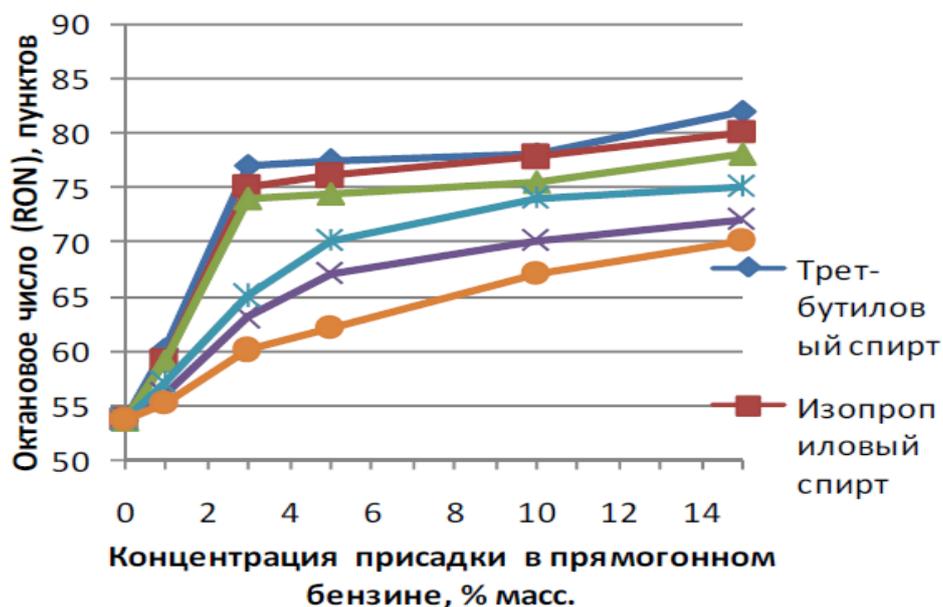


Рисунок 1 – Концентрационные зависимости октанового числа прямогонного бензина (RON), содержащего присадки

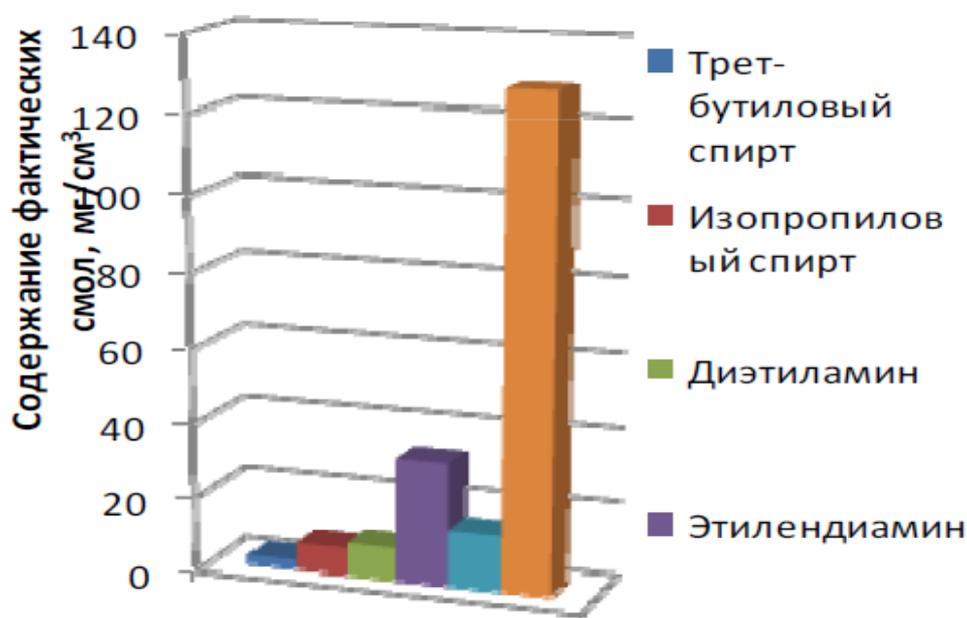


Рисунок 2 – Содержание фактических смол в прямоугонном бензине, содержащем 1% масс. присадки

Наихудший результат показал диметилкарбонат. Кроме того, диметилкарбонат обладает плохим антидетанационным эффектом (рисунок 1). Как показал проведенный литературный поиск наибольший эффект достигается от действия смеси присадок вследствие проявления синергетического эффекта [19]. Поэтому на втором этапе исследований была проверена эффективность применения бинарных присадок, состоящих из производных амина и трет-бутилового спирта.

Результаты приведены на рисунке 3. Массовое соотношение компонентов присадок 1:1. Результаты показывают, что бинарные присадки обладают синергетическим эффектом увеличения октанового числа (RON). Наибольший синергетический эффект достигается от действия бинарной присадки трет-бутиловый спирт+диэтиламин. В среднем увеличение октанового числа составляет ~ 20 пунктов. Естественно используемый метод определения октанового числа позволяет лишь оценить тенденции изменения, а не получить точные (практические) данные (для этого нужен стандартизованный моторный метод – ГОСТ 8226) [19]. Результаты определения фактических смол показывают, что бинарные присадки на основе трет-бутилового спирта и алкил

замещенных аминов приводят к существенному росту осмоляемости (рисунок 3).

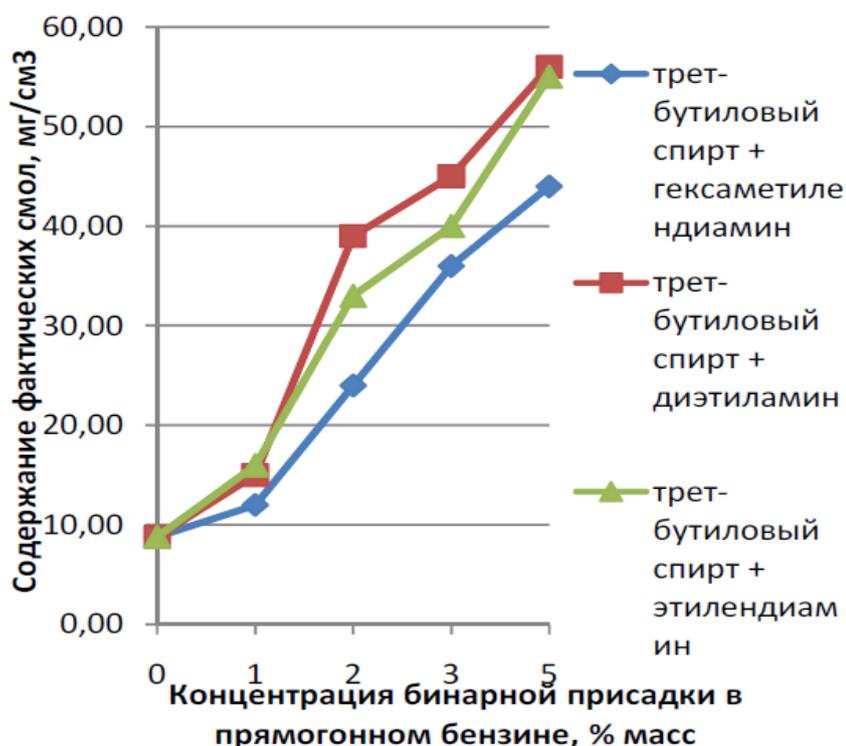


Рисунок 3 – Концентрационные зависимости содержания фактических смол в прямогонном бензине, содержащем бинарные присадки на основе трет-бутилового спирта и алкилзамещенных аминов

При этом максимальный эффект осмоляемости наблюдается для композиции трет-бутиловый спирт+диэтиламин, у которой максимальный синергетический эффект по октановому числу [19]. Таким образом, по результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Из ряда изученных индивидуальных присадок большей детонационной стойкостью обладают спирты и амины изостроения (трет-бутиловый спирт и диэтиламин). Оптимальная их концентрация в прямогонном бензине ~3-5 % масс..
2. Бинарные присадки на основе трет-бутилового спирта и неароматических аминов в составе прямогонного бензина обладают положительным синергетическим эффектом повышения октанового числа. При

этом из ряда исследованных максимальным синергетическим эффектом обладает композиция трет-бутиловый спирт+диэтиламин.

3. Введение в состав прямогонного бензина бинарных присадок на основе трет-бутилового спирта и неароматических аминов приводит к росту осмоляемости. С ростом концентрации этих бинарных присадок в прямогонном бензине осмоляемость растет прямо пропорционально. При концентрациях присадки 1-3 % масс. в прямогонном бензине не соответствует требованиям ГОСТов РФ на автобензины. Поэтому использование этих композиционных присадок требует введение антиоксидантов.

4. Использование диметилкарбоната индивидуально или в смеси малоэффективно (высокая осмоляемость и низкие значения октанового числа) [19].

2.3 Методы расчета октанового числа бензиновых топлив

Октановое число бензина (ОЧ) – важный показатель, который характеризует детонационную стойкость топлива, т.е. способность топлива противостоять самовоспламенению при сжатии. Октановое число отражает объемное содержание изооктана в его смеси с н-гептаном, при котором эта смесь будет эквивалентна по детонационной стойкости исследуемому топливу в стандартных условиях. Испытания протекают в двух режимах: жестком (частота вращения коленчатого вала 900 об/мин) и мягком (600 об/мин) [20]. Получают исследовательское и моторное октановые числа (ОЧМ и ОЧИ). Внимание многих исследователей привлекает проблема создания экспресс-методов оценки детонационной стойкости бензинов, так как лабораторный метод определения ОЧ на стационарных установках достаточно длительный и дорогостоящий процесс и полученная информация не может быть использована для оперативного вмешательства в ход процесса. Определение октанового числа по данным хроматографии также затратный и долгий анализ.

Октановое число зависит от природы нефтепродукта, строения углеводородов, фракционного состава, химической и физической стабильности, содержания серы и др.

Литературные методы расчета октанового числа можно разделить на группы:

- 1) связывающие значение октанового числа с физико-химическими свойствами и эксплуатационными характеристиками бензинов, такими как плотность, анилиновая точка.
- 2) учитывающие фракционный состав бензина.
- 3) основанные на корреляции цетанового и октанового чисел.
- 4) учитывающие мольные доли компонентов (для определения ОЧсмеси)
- 5) учитывающие объемные доли компонентов (для определения ОЧсмеси)

Определения октанового числа:

✓ по анилиновой точке:

Для бензинов прямой перегонки, термического крекинга, термического риформинга у которых $t_{a.t.} < t_{10\%} < 2t_{a.t.}$ (где а.т. – анилиновая точка, °С) предложены уравнения [21]:

$$\text{ОЧИ} = 100 - \rho_4^{20} \frac{(t_{к.к.} + t_{a.t.})}{\delta t_{к.к.}} * \frac{1}{\alpha^{\text{ГОСТ}}} + \delta - \alpha^{\text{ГОСТ}}, \quad (1)$$

где ρ_4^{20} – относительная плотность; $t_{к.к.}$ – температура конца кипения фракции, °С; $t_{a.t.}$ – температура анилиновой точки, °С; δ – коэффициент испаряемости бензинов,

$$\delta = \frac{t_{10\%} + t_{50\%} + t_{90\%}}{100}, \quad (2)$$

где $t_{10\%}$, $t_{50\%}$, $t_{90\%}$ – температуры кипения фракции при 10%, 50% и 90% отгоне соответственно, °С;

α – наклон кривой разгонки бензина,

$$\alpha^{\text{ГОСТ}} = t_{90\%} - t_{10\%}/80 \quad (3)$$

Последнее уравнение справедливо при $(t_{к.к.}/t_{10\%}) * \alpha^{\text{ГОСТ}} > 1,9$.

Если это условие не выполняется, то можно воспользоваться уравнением:

$$ОЧ = \left[100 \frac{(t_{к.к.} + t_{а.т.}) t_{к.к.}}{10P \rho_4^{20} \delta \sqrt{t_{к.к.}}} \right] \left(\rho_4^{20} + \rho_4^{20} \alpha^{ГОСТ} + \frac{t_{к.к.}}{10P} + \rho_4^{20} \delta \alpha^{ГОСТ} \right), \quad (4)$$

где P – анилиновая точка бензина.

✓ По плотности

Для определения ОЧМ прямогонных бензинов фракции с началом кипения 200°C [21]:

$$ОЧМ = -140 + 246,9 * \rho_4^{20}, \quad (5)$$

где ρ_4^{20} – относительная плотность.

✓ По фракционному составу

Для бензинов с ОЧМ больше 62 [21]:

$$ОЧ = 1020,7 - 64,84 \left[4 \left(\frac{\lg \frac{141,5}{\rho_{15}^{15}}}{\rho_{15}^{15}} - 131,5 \right) + 2 \lg \left(\frac{9}{5} t_{10\%} + 32 \right) + 1,3 \lg \left(\frac{9}{5} t_{90\%} + 32 \right) \right] \quad (6)$$

Для определения ОЧИ бензинов [21]:

$$ОЧИ = 120 - 2 * \frac{T_{ср} - 58}{5\rho}; \quad T_{ср} = \frac{T_{нк} - T_{кк}}{2}, \quad (7)$$

где $T_{ср}$ – средняя температура перегонки бензина; $T_{н.к.}$ – температура начала перегонки бензина; $T_{к.к.}$ – температура конца перегонки бензина, °C; ρ – плотность бензина при 20°C, г/см³.

Следующий метод связывает октановое и цетановое числа.

Как известно, октановое число – показатель детонационной стойкости бензинов. И вероятность детонации при работе двигателя обуславливается химическим составом топлива. Наибольшую детонационную стойкость имеют ароматические и изопарафиновые углеводороды, а склонны к детонации парафиновые углеводороды нормального строения [22]. ОЧ низкокипящих фракций, как правило, выше, чем у высококипящих.

Цетановое число дизельных топлив, в свою очередь, обуславливается фракционным и химическим составом. Олефиновые углеводороды и н-алканы имеют самые высокие значения ЦЧ, а ароматические углеводороды – наоборот, самые низкие значения цетановых чисел [22]. ЦЧ высококипящих фракций, как правило, выше, чем у низкокипящих.

Следовательно, низкое октановое число подразумевает высокое цетановое число. Поэтому естественно предположить, что эти параметры взаимосвязаны.

Формула для расчета ОЧМ через ЦЧ:

$$\text{ОЧМ} = (105,9 - \text{ЦЧ})/0,94 \quad (8)$$

Кроме того, существует формулы, позволяющие с высокой точностью рассчитать ЦЧ углеводородных смесей, например [1]:

- По анилиновой точке

$$\text{ЦЧ} = T_a - 15,5, \quad (9)$$

где T_a – температура анилиновой точки, т.е. температура взаимной растворимости равных объемов испытуемого топлива и анилина, °С.

- По групповому составу

$$\text{ЦЧ} = 0,85*\text{П} + 0,1*\text{Н} - 0,2*\text{А}, \quad (10)$$

где П, Н, А – содержание в топливе соответственно парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, масс. %.

- По фракционному составу

$$\text{ЦЧ} = 256,18 - 0,445T_a - 10,44\sqrt{T_c} - \frac{2,605\rho}{2^3\sqrt{T_c}} \quad (11)$$

где ρ – плотность бензина при 20°С, г/см³; T_a – температура анилиновой точки, °С; $T_c = T_{10\%} + 0,53*T_{50\%} + 0,17*T_{90\%}$.

- По плотности

По данным разных авторов формулы для расчета цетанового числа для различных фракций приведены в таблице 2 [19].

Таблица 2 – Формулы расчета цетанового числа

Фракции, °С	1	2
150-350	ЦЧ=263-254* ρ	ЦЧ=52-324*(ρ -0,83)
200-350	ЦЧ=305,2-297,5* ρ	ЦЧ=51,4-378*(ρ -0,85)
240-350	ЦЧ=368,3-367,4* ρ	

- ✓ Определение $\text{ОЧ}_{\text{смеси}}$ через мольные доли компонентов [23,24]

$$\text{ОЧИ}_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^N X_i * \text{ОЧИ}_i, \quad (12)$$

где X_i – мольная доля для каждой октановой добавки i ; ОЧИ_i – исследовательское октановое число i -го компонента

✓ Определение $\text{ОЧ}_{\text{смеси}}$, основанные на корреляции октановых индексов [25]

Если октановое число смеси рассчитывается линейным добавлением ОЧ для каждого компонента, можно получить следующее уравнение:

$$\text{ОЧ}_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n X_{vi} * \text{ОЧ}_i \quad (13)$$

где x_{vi} – объемная доля компонента;

ОЧ_i – октановое число i -го компонента

Было предложено множество альтернативных методов оценки октанового числа бензиновых смесей, поскольку для простого правила смешения требуются незначительные поправки. Один из методов коррекции, в котором используется индекс октанового числа [25] :

Для $11 \leq \text{ОЧ} \leq 76$

$$I_{\text{ОЧ}_i} = 36,01 + 38,33(\text{ОЧ}/100) - 99,8(\text{ОЧ}/100)^2 + 341,3(\text{ОЧ}/100)^3 - 507,02(\text{ОЧ}/100)^4 + 268,64(\text{ОЧ}/100)^5 \quad (14)$$

Для $76 \leq \text{ОЧ} \leq 103$

$$I_{\text{ОЧ}_i} = -299,5 + 1272(\text{ОЧ}/100) - 1552,9(\text{ОЧ}/100)^2 + 651(\text{ОЧ}/100)^3 \quad (15)$$

Для $103 \leq \text{ОЧ} \leq 106$

$$I_{\text{ОЧ}_i} = 2206,3 - 4313,64(\text{ОЧ}/100) + 2178,57(\text{ОЧ}/100)^2 \quad (16)$$

ОЧ смеси, учитывающее индекс октанового числа компонента, можно определить, используя уравнение:

$$\text{ОЧ}_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n X_{vi} * I_{\text{ОЧ}_i} \quad (17)$$

где x_{vi} – объемная доля компонента i ;

$I_{\text{Они}}$ – индекс октанового числа i -го компонента, который может быть определен из выше описанных уравнений.

Авторами Томского Политехнического университета предлагается описать механизм реакции взаимодействия антидетонатора с топливом

дифференциальным уравнением первого порядка, которое характеризует скорость изменения ОЧ от содержания добавляемых веществ:

$$a \frac{dOЧ}{dC} + bOЧ + c = 0 \quad (18)$$

при начальных условиях: $C = 0$;

$$OЧ = OЧ_0.$$

где $OЧ_0$ – октановое число исходного топлива [18].

При этом учитывается, что ОЧ смеси имеет экспоненциальную зависимость от концентрации антидетонатора.

Данное дифференциальное уравнение позволяет представить количественное описание действия присадки через следующее уравнение:

$$\Delta OЧ = A \cdot (1 - e^{-B \cdot C}) \quad (19)$$

где C – содержание антидетонационной добавки;

$\Delta OЧ$ – прирост октанового числа;

A и B – коэффициенты, отражающие эффективность присадки по описанному выше механизму (оценены по экспериментальным данным из литературных источников) [18].

Преобразовав вышеописанное уравнение (2) получили математическую модель характеризующую процесс компаундирования, с учетом влияния антидетонаторов на повышение ОЧ бензина:

$$OЧ_i = OЧ_0 + П \cdot \Delta OЧ_{\max} \cdot (1 - e^{-K_{эфф} \cdot C_{пр}}), \quad (20)$$

$$C_{пр} = \frac{C_i}{C_{\max}} \quad (21)$$

где $П$ - показатель, отражающий приемистость топлива к присадкам;

$K_{эфф}$ - коэффициент эффективности добавки, который устанавливает скорость реакции разложения пероксидов по механизму, описанному выше;

$C_{пр}$ - приведенная концентрация добавки, показывает отношение концентрации добавки C_i к предельно допустимой концентрации добавки в топливе C_{\max} [18].

3 Постановка задачи исследования

Определение октанового числа (ОЧ) – актуальная задача в промышленном производстве моторных топлив. На основании значений ОЧ продуктовых потоков выполняют их компаундирование. Экспериментальное определение октанового числа по исследовательскому или моторному методам требует стационарной установки и денежных вложений. Определение ОЧ по данным хроматографических исследований также дорогостоящий, длительный и недостаточно достоверный процесс.

Поэтому наличие надежных экспресс-методов актуально, как для промышленных предприятий, так и для исследователей, разрабатывающих рецептуры смешения и высокооктановые добавки. Кроме того, надежные методы расчета позволят разрабатывать потоковые анализаторы качества товарного бензина для оперативного управления процессом компаундирования.

Целью данной работы является исследование возможности использования расчетных методов для определения октанового числа бензинов и их смесей с высокооктановыми компонентами, используя данные по их физико-химическим свойствам.

В качестве объекта исследования выбраны прямогонные бензиновые дистилляты Анжерского и Яйского НПЗ, а также индивидуальные вещества, которые выступают в роли октаноповышающих добавок.

Для достижения цели необходимо:

- Выполнить анализ информационных источников и поиск методов расчета октанового числа;
- Установить физико-химические свойства углеводородов и октаноповышающих добавок;
- Сделать анализ физико-химических свойств нескольких проб прямогонных бензиновых дистиллятов по стандартным методикам;
- Провести проверку найденных методов расчета;

- Выбрать октаноповышающие добавки и определить их физико-химические свойства;
 - Приготовить смеси и выполнить экспериментальное определение ОЧ;
 - Провести проверку выбранных методов расчета для смесей;
- 4 Выполнить обработку экспериментальных результатов, сделать выводы и дать рекомендации по использованию расчетных методов.

4 Экспериментальная часть

4.1 Характеристика объекта исследования

Объектом исследования выступает прямогонный бензин и его смеси с октаноповышающими добавками. В данной работе исследовались прямогонные бензины НПЗ г. Анжеро-Судженск и Яя, и их смеси с октаноповышающими компонентами: этиловый спирт, амиловый спирт, изоамиловый спирт, изобутиловый спирт, этиленгликоль и метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ).

Прямогонный бензиновый дистиллят является преобладающим по объёму элементом главного (базового) бензина.

Распространенной схемой получения прямогонных элементов бензина является атмосферная перегонка нефти с отбором широкой фракции до 180°C и дальнейшая вторичная перегонка данной фракции на отдельные составляющие. Во время вторичной перегонки производится отбор «головки» бензина (н.к. - 62°C или н.к. - 85°C), которую можно использовать в виде составляющей товарного бензина либо направить на облагораживание (каталитическую изомеризацию). В процессе перегонки высокооктановой нефти конец кипения отбираемого бензина можно варьировать в соответствии с требованиями к товарному продукту.

Более тяжёлую составляющую бензина (85 - 180°C, 105 - 180°C или 140 - 180°C) чаще всего отправляют на каталитический риформинг с целью получения высокооктанового компонента бензинов. Кроме того, фракцию 140 - 180°C можно использовать в качестве компонента реактивного топлива.

4.2 Определение основных физико-химических свойств прямогонных бензинов

Главными составляющими бензиновых фракций нефти являются углеводороды: арены, циклоалканы, алканы. Для выяснения группового химического состава пользуются различиями в химических и физических характеристиках углеводородов, относящихся к разным классам. Для этого привлекаются как инструментальные так и неинструментальные методики

проведения анализа. К неинструментальным методикам относится нахождение самых легко выявляемых качеств нефтепродуктов, таких как показатель преломления, плотность, критическая температура растворения в анилине (анилиновая точка), адсорбируемость, взаимодействие с серной кислотой и др.

В данной работе выполнили определение группового состава по ГОСТ, фракционного состава по ГОСТ, плотности по ГОСТ, выполнили измерение октанового числа с помощью прибора октанометра, а также определили молекулярную массу.

4.2.1 Групповой состав

Определение группового состава заключается в удалении аренов адсорбцией на силикагеле, выяснении максимальной анилиновой точки и анилиновой точки с помощью методики одинаковых объёмов для деароматизированной фракции.

Удаление аренов адсорбцией на силикагеле

Жидкостно — адсорбционная хроматография является процессом физического разделения сложных газообразных или смесей на пористых сорбентах. В основе процесса находится разная сорбируемость частей смеси, которая находится в зависимости от их строения и химического состава. Хроматографическое разделение осуществляют, пропуская рассматриваемую нефтяную фракцию через колонку, наполненную адсорбентом (силикагелем). Арены наделены большей адсорбционной способностью в сравнении с циклоалканами и алканами. Это качество ароматических углеводородов и находится в основе адсорбционной методики их выделения. Адсорбированные продукты десорбируют с помощью жидкостей, наделённых большей поверхностной активностью по сравнению с адсорбированным веществом.

Аппаратура - стеклянная колонка (рисунок 4), имеющая высоту 650 мм, диаметр 8 – 10 мм, расширение в верхней части; рефрактометр типа ИРФ; мерные цилиндры (градуированные пробирки), имеющие цену деления 0,1 мл.

В качестве материалов и реактивов пользуются этиловым спиртом-ректификатом, формалином, серной кислотой, 98 %.

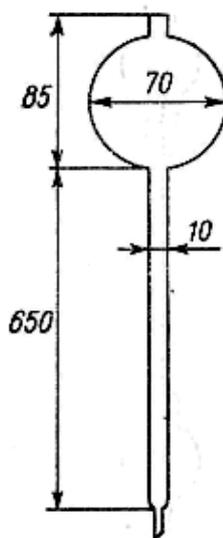


Рисунок 4 - Адсорбционная колонка

Ход работы: в нижней части адсорбционной колонки размещают кусок крупного силикагеля, а потом малыми порциями насыпают 13 - 15 г силикагеля марки АСК, уплотняя его с помощью равномерного постукивания с помощью деревянной палочки вдоль колонки снизу-вверх. Значение уровня силикагеля должно оказаться на 20 - 25 мм ниже расширенной части колонки. При этом под нижний конец колонки следует подвести мерный цилиндр (градуированную пробирку). В наполненную силикагелем колонку следует залить 13 – 15 см³ рассматриваемой фракции и затем, когда она целиком будет впитана в силикагель, нужно добавить в виде десорбирующей жидкости 15 см³ этилового спирта. Деароматизированный нефтепродукт либо растворитель нужно собрать с низа колонки в градуированные пробирки. В первую очередь выйдет насыщенная (алкано-циклоалкановая) часть рассматриваемой фракции, адсорбируемая силикагелем менее прочно. Первую порцию следует отобрать объемом 0,5 см³, а все дальнейшие – по 0,3 см³.

Для каждой отбираемой фракции следует определить показатель преломления. Отсутствие в нефтепродукте либо растворителе каких-либо ароматических углеводородов нужно проверить по коэффициенту рефракции в

отобранных порциях нефтепродукта. Рост коэффициента рефракции в последовательно отбираемой порции нефтепродукта на 0,0005 говорит о наличии ароматических углеводородов.

Фракции, которые отличаются по показателю преломления не больше, чем на 0,0005, сливают вместе и определяют для них анилиновую точку с помощью методики равных объёмов.

Отбор нефтепродукта или растворителя из адсорбционной колонки прекращают при обнаружении в очередной порции нефтепродукта или растворителя различных ароматических углеводородов.

В отобранных порциях растворителя либо нефтепродукта следует качественно определить ароматические углеводороды с помощью формалиновой реакции. Для этих целей к 1 - 2 каплям деароматизированного растворителя либо нефтепродукта следует добавить 1 см³ кислоты и 2 - 3 капли 40 %-го водного раствора формалина. Появление тёмного кольца на границе раздела серная кислота-испытуемый раствор говорит о наличии в пробе ароматических углеводородов.

Определение максимальной анилиновой точки

Значение критической температуры растворения (максимальной анилиновой точки) является температурой, при которой анилин и углеводородная фракция могут смешиваться друг с другом в произвольных соотношениях. Анилиновые точки, за определённым исключением, увеличиваются по мере роста температуры кипения и молекулярной массы углеводородов одного ряда или фракций одной нефти.

На практике определяют не температуру полного растворения, а температуру помутнения, т.е. начало расслоения двух жидкостей. На количественное значение специальных анилиновых точек существенное воздействие оказывает непосредственная чистота используемого анилина. Анилин нужен сухой и свежеперегнанный, т. к. продукты его окисления уменьшают, а наличие влаги заметно увеличивает температуру для растворения.

Реактивы – анилин, н – гептан для осуществления проверки чистоты анилина; глицерин для бани. Анилин нужно сушить не меньше 12 часов над твёрдым едким натром и потом перегнать, осуществляя отбор фракции, выкипающей в интервале 183 –184 °С. При этом чистоту анилина следует проверить с помощью измерения температуры наибольшей анилиновой точки н – гептана, $70,1 \pm 0,1$ °С).

Аппаратура – стеклянная пробирка для проведения испытаний, пробирка муфта, стеклянный стакан (баня) с вместимостью 700 см³; мешалка из нихрома для перемешивания смеси из анилина и рассматриваемой фракции, мешалка для осуществления перемешивания глицерина в бане, термометр от 0 - 100 °С, имеющий деления 0,1 или 0,2 °С, пипетки с вместимостью 2 см³.

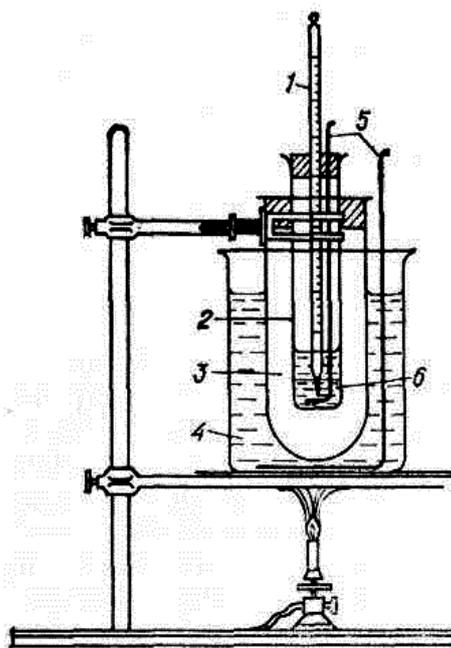


Рисунок 5 - Прибор для выяснения анилиновой точки: 1 - термометр; 2 - пробирка; 3 - муфта; 4 - водяная баня; 5 - мешалка; 6 - смесь анилина с исследуемой фракцией

Ход проведения работы – в чистую и сухую пробирку для проведения испытаний следует залить 1 см³ рассматриваемой фракции и добавить с помощью пипетки 0,2 см³ анилина. После этого в пробирку следует вставить термометр таким образом, чтобы средняя часть ртутного шарика была на линии

раздела анилина и рассматриваемой фракции. При этом пробирку для проведения испытаний следует вставить в пробирку муфту, которую нужно зажать лапкой штатива, и поместить в глицериновую баню. Баню необходимо нагреть на электроплитке с асбестовой прокладкой. При этом смесь в пробирке нужно перемешать нихромовой мешалкой, пропущенной через пробку термометра, до той поры, пока раствор не окажется прозрачным и однородным. Затем после того, как находящийся раствор в пробирке окажется абсолютно прозрачным и однородным, нужно прекратить нагревать баню и, продолжив перемешивание раствора, охладить его со скоростью от 0,5 до 1,0 °С / мин, наблюдая в ходе этого процесса за возникновением мути. Во время появления равномерной мути, стремительно распространяющейся на всю массу жидкости и приводящей к скрытию ртутного шарика термометра, отмечают с точностью до 0,1 °С температуру. После этого следует добавить 0,2 см³ анилина и вновь определить температуру помутнения, которая чаще всего оказывается выше предыдущей. Данную операцию требуется повторять несколько раз, пока температура растворения не будет снижаться. Выявленная наибольшая температура процесса растворения фракции в анилине и окажется значением критической температуры растворения (наибольшей анилиновой точкой).

Определение анилиновой точки методом равных объёмов

В сухую и чистую пробирку следует поместить по 1 см³ анилина и рассматриваемой фракции, после этого в пробирку нужно вставить на корковой пробке термометр таким образом, чтобы средняя часть ртутного шарика была на разделительной линии анилина и рассматриваемой фракции. Пробирку для проведения испытаний следует вставить на корковой пробке в пробирку муфту, которую нужно зажать лапкой штатива, и поместить в глицериновую баню. Баню следует нагреть на электроплитке с асбестовой прокладкой. При этом смесь в пробирке необходимо перемешать нихромовой мешалкой, которую пропускают через пробку термометра, до той поры, пока раствор не окажется прозрачным и однородным. В этот момент времени пробирку с муфтой следует поднять вверх по штативу над баней и перестать перемешивать смесь. Смеси

нужно дать со временем охладиться, пока не возникнет слабая муть выделяющегося анилина. С данного момента смесь необходимо начать энергичным образом перемешивать до появления равномерной мути, которая скрывает ртутный шарик термометра. Получившаяся температура помутнения называется анилиновой точкой. Температуры полного смешения и помутнения не должны отличаться больше чем на 0,1 °С. Выяснение анилиновой точки нужно повторить с новым образцом рассматриваемой фракции. При этом разница анилиновых точек при проведении параллельных опытов не должно быть больше 0,2 °С [30].

Массовую долю аренов A , %, определяют по следующей формуле:

$$A=K(T-T_0),$$

где $(T - T_0)$ — значение депрессии анилиновой точки, которая зависит от содержания аренов; K — значение анилинового коэффициента, соответствующего содержанию аренов, вызывающего снижение анилиновой точки деароматизированной фракции на 1°С.

Значения коэффициента K находятся в зависимости от природы аренов, имеющих в узкой фракции, и их количества. Они установлены экспериментально в ГрозНИИ для различных фракций в соответствии с концентрацией в них аренов.

Массовая доля циклоалканов H_1 в деароматизированной фракции определяется по такой формуле:

$$H_1=K_1(T_1 - T),$$

где H_1 — значение содержания циклоалканов в деароматизированной фракции, %.

В связи с тем, что после удаления аренов во фракциях останутся углеводороды только двух классов — циклоалканы и алканы, анилиновая точка T_1 будет соответствовать конкретному соотношению данных углеводородов в алкано-циклоалкановой части фракций.

Пересчёт содержания циклоалкановых углеводородов на первоначальную фракцию осуществляют по такой формуле:

$$H = H_1(100 - A) / 100,$$

где A – значение содержания ароматических углеводородов во фракции, %; H_1 – содержание циклоалкановых углеводородов в деароматизированной фракции, %;

Массовая доля алканов Π , %, рассчитывается по такой формуле:

$$\Pi = 100 - (A + H_2),$$

где A — значение массовой доли аренов, %; H — значение массовой доли циклоалканов, %.

Таблица 3 - Анилиновые коэффициенты циклоалкановых углеводородов K_1 и средняя максимальная анилиновая точка чистых парафиновых углеводородов T_1

Пределы выкипания фракции, °С	Анилиновые коэффициенты циклоалкановых углеводородов, K_1	Анилиновая точка чистых парафиновых углеводородов T_1 , °С
150 - 200	5,00	78,0
200 - 250	5,00	85,8
250 - 300	5,00	93,0
300 - 350	5,00	99,5

4.2.2 Фракционный состав

Для определения фракционного состава бензина была осуществлена перегонка пробы (100 мл). Фракционный состав топлива - содержание в нём разных фракций, которые выкипают в конкретных температурных пределах. Фракционный состав выражен в объёмных либо массовых процентах. Фракция топлива является частью топлива, характеризующаяся конкретными

температурными границами выкипания. При этом фракции бензина условно делят на пусковую, содержащую наиболее легкоиспаряющиеся углеводороды, которые входят в первые 10% отгона; рабочую, содержащую оставшиеся 80% состава бензина, и концевую, в которую включаются завершающие 10% бензина. В соответствии с этим делением эксплуатационные качества бензина можно оценить по пяти отличительным точкам кривой фракционного состава в виде: температуры начала осуществления перегонки, температуры перегонки 10%, 50%, 90% количества бензина и температуры конца перегонки.

Процесс проводят на особом приборе, при этом фиксируют температуру начала процесса перегонки, и объём конденсата в границах температур от начала процесса перегонки до завершения кипения с интервалом в 10°C (чаще всего температура завершения перегонки не больше 180°C). Схема стандартного аппарата для проведения процесса перегонки приведена на рисунке 6.

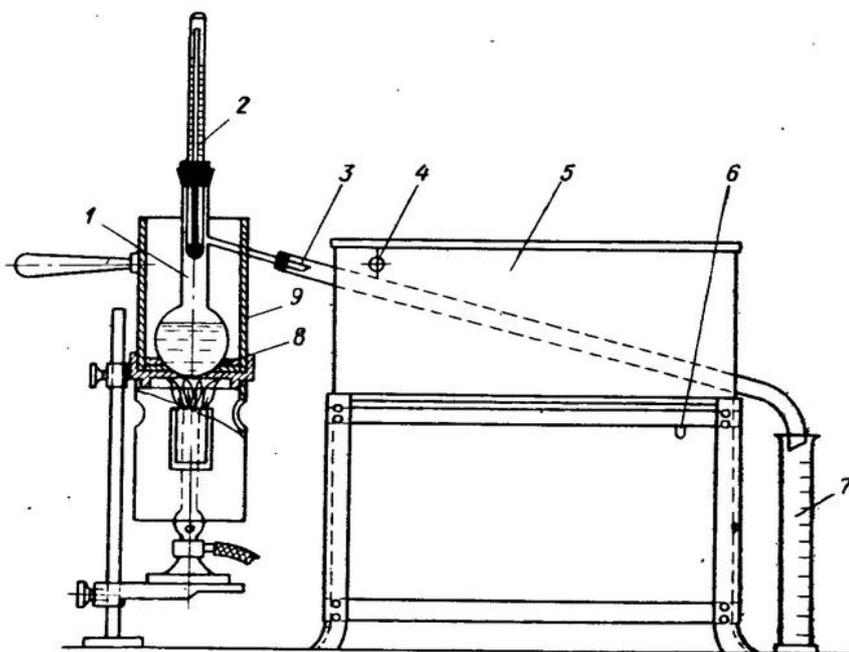


Рисунок 6 – Стандартный аппарат для разгонки нефтепродуктов: 1 – колба; 2 – термометр; 3 – трубки холодильника; 4, 6 – патрубки для ввода и вывода воды; 5 – ванна холодильника; 7 – мерный цилиндр; 8 – асбестовая прокладка; 9 – кожух.

Температуры начала процесса перегонки определяют пусковые свойства бензина, т. е. готовность обеспечить запуск мотора при низких температурах и склонность топлива к появлению паровоздушных пробок в топливной системе мотора. Соответственно, первоначальная проба содержит в себе различные лёгкие фракции.

Температура перегонки 50% бензина определяет его способность обеспечить быстрый прогрев и приёмистость (быстрый переход мотора на большие обороты) двигателей. Чем ниже температура перегонки 50% бензина, тем выше окажется значение его испаряемости, лучше приёмистость и устойчивость работы мотора на данном бензине.

Температуры перегонки 90% и конца перегонки определяют наличие в бензине тяжёлых фракций, испаряемых в последнюю очередь. С увеличением данных температур повышается расход бензина, так как тяжёлые фракции не могут успеть сгореть. Больше бензина проходит в картер, смывая масло со стенок цилиндра и разжижая масло в картере, что приводит к износу деталей и увеличенному расходованию масла [31].

4.2.3 Плотность

Плотность – ключевое свойство нефти и нефтепродуктов, в значительной мере определяющее их качество.

Плотность – масса вещества, которая заключена в единице объёма. Единицей измерения плотности по системе СИ - кг/м^3 . В практике проведения исследований можно определить относительную плотность. Относительной плотностью называется отношение плотности нефти при 20°C к плотности дистиллированной воды (эталонного вещества) при 4°C , или отношение массы нефти при 20°C к массе этого же объёма дистиллированной воды при 4°C . Относительная плотность имеет обозначение ρ_4^{20} .

Плотность нефти и нефтепродуктов зависит от температуры. С увеличением температуры их плотность уменьшается.

Аппаратура - пикнометр, термостат, пипетка, бумага фильтровальная.

Реактивы - хромовая смесь, вода дистиллированная, этиловый спирт.

Определение водного числа пикнометра

Стандартная температура, при которой определяют плотность нефти и нефтепродукта, имеет значение 20 °С. Для того, чтобы определить плотность, используют стеклянные пикнометры с меткой и капиллярной трубкой разной ёмкости в соответствии с рисунком 7.

Каждый определённый пикнометр обладает особым «водным, числом», т. е. массой воды в объёме этого пикнометра при 20 °С. Перед выяснением водного числа пикнометр следует промыть последовательно хромовой смесью, дистиллированной водой, этиловым спиртом и высушить. Сухой и чистый пикнометр нужно взвесить с точностью до 0,0002 г.

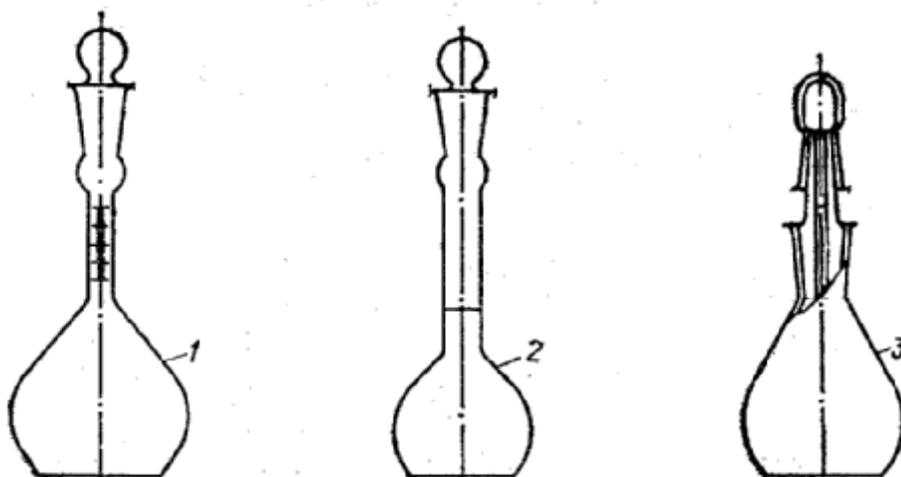


Рисунок 7 – Пикнометры

С использованием пипетки наполняется пикнометр дистиллированной свежекипячёной и охлаждённой до значения комнатной температуры водой (пикнометры с меткой – выше метки, а капиллярные – доверху). После этого пикнометр с водой термостатируют при $20 \pm 0,1^\circ\text{C}$ на протяжении 30 минут, удерживая пикнометр в термостате на пробковом поплавке. Когда значение уровня воды в шейке пикнометра перестанет меняться, отбирают излишек воды пипеткой или фильтровальной бумагой, устанавливая её уровень по верхнему краю мениска. Шейку пикнометра внутри нужно вытереть и закрыть пробкой,

тщательно вытереть пикнометр снаружи и взвесить его с погрешностью до 0,0002 г.

Водное число m пикнометра определяют по такой формуле:

$$m = m_2 - m_1$$

где m_2 , m_1 – значение массы пикнометра соответственно с водой и пустого, г.

Определение плотности

Плотность нефти с вязкостью при 50°C не больше 75 мм²/с можно определить таким образом. Чистый и сухой пикнометр следует наполнить с использованием пипетки анализируемой нефтью при 18 - 20 °С (пикнометр с меткой - чуть выше метки, а капиллярный - доверху), стремясь не замазать стенки и горлышко пикнометра. После этого пикнометр с нефтью следует закрыть пробкой и термостатировать при 20±0,1°C до той поры, пока уровень нефти не перестанет меняться (обычно не меньше 30 минут) Излишек нефти следует отобрать с помощью пипетки либо фильтровальной бумаги. Уровень нефти в пикнометре устанавливают в соответствии с верхним краем мениска. Пикнометр с выбранным уровнем следует извлечь из термостата, тщательно вытереть и взвесить с точностью до 0,0002 г. Относительную плотность ρ' исследуемой нефти (нефтепродукта) определяют по такой формуле:

$$\rho' = (m_3 - m_1) / m,$$

где m_3 – значение массы пикнометра с нефтью (нефтепродуктом), г;

m_1 – значение массы пустого пикнометра, г;

m – значение водного числа пикнометра, г.

Поправку к плотности, рассчитанной при давлении, отличающемся от 101,3 кПа, следует пересчитать по такой формуле:

$$\rho_4^{20} = (0,99823 - 0,0012) \rho + 0,0012$$

где 0,99823 – плотность воды при 20°C; 0,0012 – плотность воздуха при 20°C и давлении 0,1 МПа (760 мм рт. ст.); ρ' - значение относительной плотности рассматриваемого продукта, г/см³

Чтобы получить плотность ρ^{20} рассматриваемой нефти, поправку нужно вычесть из значения относительной плотности.

Необходимо учитывать, что результаты расчёта плотности искажаются в случае наличия в первоначальной пробе нефти воды и различных механических примесей. За итог проведения испытания следует принять среднее арифметическое от двух измерений.

Два итога определений, которые получены одним исполнителем, считаются достоверными, если выявленные расхождения между ними не больше $0,0006 \text{ г/см}^3$ [32].

4.2.4 Определение молекулярной массы бензина в бензоле

Молекулярная масса прямогонного бензинового дистиллята определяется на установке КРИОН-1 (установка для криоскопического определения молекулярной массы).

Установка предназначена для определения молекулярной массы веществ методом криоскопии в лабораториях промышленных предприятий и научно-исследовательских учреждений.

Принцип действия установки основан на измерении депрессии температуры – разницы температур кристаллизации чистого растворителя и раствора испытуемого вещества, которая затем используется для расчета молекулярной массы испытуемого вещества по формуле:

$$M = K * \frac{1}{\Delta T} * \frac{G_1}{G_2} * 1000$$

где M – молекулярная масса испытуемого вещества, г/моль; K – криоскопическая постоянная растворителя, $^{\circ}\text{C} * \text{г/моль}$; ΔT – депрессия температуры, $^{\circ}\text{C}$; G_1 - масса испытуемого вещества, г; G_2 - масса растворителя, г.

Приготовление раствора пробы ведут в следующей последовательности.

1. Взвешивают пустую чистую колбу с закрытой пробкой, и записывают полученный результат (m_1), затем добавляют в нее приблизительно $0,3 \text{ см}^3$ пробы, закрывают, снова взвешивают и записывают результат (m_2)

2. Добавляют в колбу приблизительно 13 см³ бензола, закрывают, взвешивают и записывают результат (m_3)
3. Встряхивают колбу в течении минуты, отбирают 4 см³ раствора и переливают его в чистую виалу. Виалу обязательно плотно закрывают крышкой.
4. Рассчитывают массу пробы как $G_1 = m_2 - m_1$; массу бензола как $G_{12} = m_3 - m_2$

Бензол, используемый для приготовления растворов и в качестве чистого растворителя, должен быть одним и тем же. Бензол обладает высокой летучестью и гигроскопичностью, соответственно во время приготовления растворов и определения температур кристаллизации все емкости, содержащие бензол, необходимо держать герметично закрытыми.

Перед началом измерений устанавливают на установке КРИОН-1 значение температуры переохлаждения равным плюс 3.0 °С. В чистую виалу добавляют 4 см³ бензола и выполняют измерение температуры кристаллизации растворителя. Далее измеряют температуру кристаллизации приготовленного раствора пробы и записывают значения депрессии температуры.

Если полученное значение депрессии температуры меньше 0.3 °С или больше 0.8 °С, то растворы пробы готовят повторно, пропорционально скорректировав навеску пробы так, чтобы значение температуры приблизилось к 0.5 °С. После чего заново выполняют измерения.

4.2.5 Октановое число

Для оперативного определения октанового числа бензина пользуются специальным прибором – октанометром.

Октанометр в равной степени хорошо определяет параметры этилированных и неэтилированных бензинов и бензинов с разными присадками. При этом конструкция прибора и алгоритм проведения измерений обеспечивают высокий уровень помехозащищённости и, как итог, стабильность получаемых итогов измерения. Можно настроить прибор на определение

параметров нестандартных вариантов топлива, к примеру, прямогонного либо газоконденсатного бензинов. Подобную настройку может выполнить квалифицированный пользователь сам, без обращения к производителю.

Время выяснения марки бензина в самых худших условиях, при холодном включении, не больше 5 секунд. Весь процесс проведения измерений автоматизирован, функция оператора заключается в заполнении бензином датчика, включении прибора и записи итога, отображённого на индикаторе. Октанометр является простым в использовании прибором, не требуется его дополнительная настройка и уход [33].

4.3 Исследование прямогонных бензинов

4.3.1 Результаты работы

По результатам проведенных исследований получены данные по физико-химическим свойствам 2 проб прямогонных бензинов НПЗ г. Анжеро-Судженск и Яя, которые представлены в таблице 4

Таблица 4 – Основные физико-химические свойства исследуемых прямогонных бензинов

Показатель	Проба	
	1(Анжерка)	2(Яя)
1) Групповой состав		
Коэффициент преломления	1,3910	1,4135
Максимальная анилиновая точка, °С	55,4	57,2
Анилиновая точка, °С	59,6	61,4
Анилиновая точка (метод равных объемов)		
t помут.	55,6	55,4
t раств.	57,4	57,2
2) Содержание углеводородов, % масс		
Ароматические	3,84	4,30
Нафтеновые	32,26	40,50

Продолжение таблицы 4

Парафиновые	63,90	55,20
1) Плотность относительная	0,6996	0,6978
2) Фракционный состав, °С		
t н.к.	38	55
t к.к.	136	154
3) Молекулярная масса, г/моль	118,36	143,62
4) Октановое число		
ОЧМ	75,8	77
ОЧИ	78,9	80

4.3.2 Результаты расчетов

В таблице 5, представлены результаты расчета октановых чисел экспресс-методом, основанные на корреляции ОЧ и ЦЧ для двух проб исследуемого прямогонного бензина по различным формулам.

Таблица 5 – Результаты расчета октанового числа экспресс-методом, основанные на корреляции ОЧ и ЦЧ для двух проб исследуемого прямогонного бензина.

Формула	$\text{ЦЧ} = 0,85 \cdot \Pi + 0,1 \cdot \text{Н} - 0,2 \cdot \text{А}$	$\text{ОЧМ} = (105,9 - \text{ЦЧ}) / 0,94$	ОЧМ эсп.	Погрешность, отн. %
Проба 1	56,77	52,26	75,8	31,1
Проба 2	50,11	59,35	77	22,9
Формула	$\text{ЦЧ} = \text{Тa} - 15,5$	$\text{ОЧМ} = (105,9 - \text{ЦЧ}) / 0,94$	ОЧМ эсп.	Погрешность, отн. %
Проба 1	39,9	70,21	75,8	7,4
Проба 2	41,7	68,29	77	11,3
Формула	$\text{ЦЧ} = 263 - 254 \cdot \rho$	$\text{ОЧМ} = (105,9 - \text{ЦЧ}) / 0,94$	ОЧМ эсп.	Погрешность, отн. %

Продолжение таблицы 5

Проба 1	85,30	21,91	75,8	71,1
Проба 2	85,76	21,43	77	72,2
Формула	ЦЧ = 52-324*(ρ-0,83)	ОЧМ = (105,9-ЦЧ)/0,94	ОЧМ эксп.	Погрешность, отн. %
Проба 1	94,25	12,39	75,8	83,6
Проба 2	94,83	11,77	77	84,7

4.4 Исследование смесей бензиновых дистиллятов с октаноповышающими добавками

4.4.1 Рецептуры и физико-химические свойства добавок

Для прогноза рецептур смешения прямогонного бензина с октаноповышающей добавкой, требуются знание ряда свойств и допустимые концентрации в составе бензинов, согласно ТР ТС - 013 - 2011, которые представлены в таблице 6:

Таблица 6 – Характеристики добавок

Показатель	Добавка	<u>ЭТИЛО</u> <u>ВЫЙ</u> <u>СПИРТ</u>	<u>АМИЛ</u> <u>ОВЫЙ</u> <u>СПИРТ</u>	<u>ИЗОАМ</u> <u>ИЛОВЫ</u> <u>Й</u> <u>СПИРТ</u>	<u>ИЗОБУТ</u> <u>ИЛОВЫ</u> <u>Й</u> <u>СПИРТ</u>	<u>ЭТИЛ</u> <u>ЕН-</u> <u>ГЛИК</u> <u>ОЛЬ</u>	<u>МТБЭ</u>
ОЧИ		125	116	120	113	-	118
ОЧМ		101	93	96	94	-	101
Плотность, кг/м ³		789,0	811,0	814,0	801,0	1116,1	740,0
Допустимая концентрация, % масс.		5	10,0	10	10	10	15

Алгоритм расчета объемного содержания компонентов в смеси представлен ниже:

- 1) Вычисление объема компонентов смеси, м³.

По известному содержанию обоих компонентов (%масс.), объем вычисляется по следующей формуле:

$$V_i = \frac{m_i}{\rho_i}, \quad (18)$$

где V_i - объем i -го компонента, м^3 ;

m_i – массовая доля i -го компонента;

ρ_i – плотность i -го компонента, $\text{кг}/\text{м}^3$.

2) Вычисление объемной доли добавки:

$$v_d = \frac{V_d}{V_d + V_b}, \quad (19)$$

где v_d – объемная доля добавки;

V_d и V_b – объем добавки и бензина, соответственно, м^3 .

Аналогично рассчитывается объемная доля бензина.

3) Расчет содержания компонентов в смеси, в нашем случае в 100мл:

$$V_i = v_i * 100, \quad (20)$$

где V_i – содержание i - го компонента, мл.

Результаты расчета представлены в таблицах 7 и 8.

Таблица 7 – Рецептуры смешения бензина НПЗ г. Анжеро-Судженск

№ смеси	Состав	Содержание, масс. доли	$V, \cdot 10^3 \text{ м}^3$	Объемная доля	Содержание в 70 мл. смеси, мл
1	Этанол	0,02	0,0254	0,018	1,3
	Бензин	0,98	1,401	0,982	68,7
2	Этанол	0,03	0,03802	0,027	1,9
	Бензин	0,97	1,387	0,973	68,1
3	Этанол	0,05	0,0634	0,045	3,2
	Бензин	0,95	1,358	0,955	66,8
4	Амиловый	0,04	0,0493	0,035	2,5
	Бензин	0,96	1,372	0,965	67,5
5	Амиловый	0,08	0,0986	0,070	4,9
	Бензин	0,92	1,315	0,930	65,1

Продолжение таблицы 7

6	Амиловый	0,10	0,1233	0,087	6,1
	Бензин	0,90	1,286	0,913	63,9
7	Изоамиловый	0,04	0,0491	0,035	2,5
	Бензин	0,96	1,372	0,965	67,5
8	Изоамиловый	0,08	0,0983	0,070	4,9
	Бензин	0,92	1.315	0,930	65,1
9	Изоамиловый	0,10	0,1229	0,087	6,1
	Бензин	0,90	1.286	0,913	63,9
10	Изобутиловый	0,04	0,0499	0,035	2,5
	Бензин	0,96	1,372	0,965	67,5
11	Изобутиловый	0,08	0,0999	0,071	5,0
	Бензин	0,92	1,315	0,929	65,0
12	Изобутиловый	0,10	0,1248	0,088	6,2
	Бензин	0,90	1,286	0,912	63,8
13	Этиленгликоль	0,04	0,0358	0,025	1,8
	Бензин	0,96	1,372	0,975	68,2
14	Этиленгликоль	0,08	0,07168	0,052	3,6
	Бензин	0,92	1,315	0,948	66,4
15	Этиленгликоль	0,10	0,0896	0,065	4,6
	Бензин	0,90	1,286	0,935	65,4
16	МТБЭ	0,05	0,0676	0,047	3,89
	Бензин	0,95	1,358	0,953	66,71
17	МТБЭ	0,10	0,1351	0,095	6,7
	Бензин	0,90	1,2864	0,905	63,3
18	МТБЭ	0,15	0,2027	0,143	10,0

	Бензин	0,85	1,215	0,857	60,0
--	--------	------	-------	-------	------

Таблица 8 – Рецептуры смешения бензина НПЗ г.Яя

№ смеси	Состав	Содержание, масс. доли	$V, \cdot 10^3 \text{ м}^3$	Объемная доля	Содержание в 100 мл. смеси, мл
19	Этанол	0,02	0,0253	0,018	1,8
	Бензин	0,98	1,369	0,982	98,2
20	Этанол	0,03	0,03802	0,027	2,7
	Бензин	0,97	1,355	0,973	97,3
21	Этанол	0,05	0,0634	0,046	4,6
	Бензин	0,95	1,327	0,954	95,4
22	Амиловый	0,04	0,0493	0,035	3,5
	Бензин	0,96	1,341	0,965	96,5
23	Амиловый	0,08	0,0986	0,071	7,1
	Бензин	0,92	1,285	0,929	92,9
24	Амиловый	0,10	0,1233	0,089	8,9
	Бензин	0,90	1,2572	0,911	91,1
25	Изоамиловый	0,04	0,0491	0,035	3,5
	Бензин	0,96	1,341	0,965	96,5
26	Изоамиловый	0,08	0,0983	0,071	7,1
	Бензин	0,92	1,285	0,929	92,9
27	Изоамиловый	0,10	0,1229	0,089	8,9
	Бензин	0,90	1,2572	0,911	91,1
28	Изобутиловый	0,04	0,04994	0,036	3,6
	Бензин	0,96	1,341	0,964	96,4

Продолжение таблицы 8

29	Изобутиловый	0,08	0,0999	0,072	7,2
	Бензин	0,92	1,285	0,928	92,8
30	Изобутиловый	0,10	0,1248	0,090	9,0
	Бензин	0,90	1,2572	0,910	91,0
31	Этиленгликоль	0,04	0,03584	0,026	2,6
	Бензин	0,96	1,341	0,974	97,4
32	Этиленгликоль	0,08	0,0717	0,053	5,3
	Бензин	0,92	1,285	0,947	94,7
33	Этиленгликоль	0,10	0,0896	0,067	6,7
	Бензин	0,90	1,2572	0,933	93,3
34	МТБЭ	0,05	0,0676	0,048	4,8
	Бензин	0,95	1,327	0,952	95,2
35	МТБЭ	0,10	0,1351	0,097	9,7
	Бензин	0,90	1,2572	0,903	90,3
36	МТБЭ	0,15	0,2027	0,146	14,6
	Бензин	0,85	1,187	0,854	85,4

Для полученных, согласно рассчитанным рецептурам, смесей с октаноповышающими компонентами измерили ОЧИ и ОЧМ, оценили их прирост. Полученные значения представлены в таблице 9,10

Таблица 9 – Оценка смесей с различным содержанием октаноповышающих компонентов по октановому числу

Проба	ОЧИ	ОЧМ	Прирост ОЧИ,абс	Прирост ОЧМ,абс
Прямогонный бензин НПЗ г. Анжеро-Судженск	78,9	75,8		

Продолжение таблицы 9

+этанол 2% масс.	80,1	75,8	1,2	0
+этанол 3% масс.	87,5	80,2	8,6	4,4
+этанол 5% масс.	89,0	81,6	10,1	5,8
+амиловый спирт 4% масс.	87,6	80,8	8,7	5
+амиловый спирт 8% масс.	90,2	83,6	11,3	7,8
+амиловый спирт 10% масс.	90,8	84,0	11,9	8,2
+изоамиловый спирт 4% масс.	88,4	79,8	9,5	4
+изоамиловый спирт 8% масс.	91,3	83,1	12,4	7,3
+изоамиловый спирт 10% масс.	91,4	83,3	12,5	7,5
+ изобутанол 4% масс.	90,1	80,7	11,2	4,9
+ изобутанол 8% масс.	92,5	83,4	13,6	7,6
+ изобутанол 10% масс.	92,5	83,4	13,6	7,6
+этиленгликоль 4% масс.	88,0	82,6	9,1	6,8
+этиленгликоль 8% масс.	97,4	86,8	18,5	11
+этиленгликоль 10% масс.	97,6	87,0	18,7	11,2
+МТБЭ 5% масс.	100,6	89,0	21,7	13,2
+МТБЭ 10% масс.	100,8	89,1	21,9	13,3
+МТБЭ 15% масс.	100,8	89,1	21,9	13,3

Таблица 10 – Оценка смесей с различным содержанием октаноповышающих компонентов по октановому числу

Проба	ОЧИ	ОЧМ	Прирост ОЧИ,абс	Прирост ОЧМ,абс
Прямогонный бензин	80	77		

НПЗ г. Яя				
+этанол 2% масс.	81,2	77,6	1,2	0,6
+этанол 3% масс.	91,1	83	11,1	6
+этанол 5% масс.	92,3	83,6	12,3	6,6
+амиловый спирт 4% масс.	91,7	83,3	11,7	6,3
+амиловый спирт 8% масс.	95,3	85,6	15,3	8,6
+амиловый спирт 10% масс.	95,3	85,6	15,3	8,6
+изоамиловый спирт 4% масс.	90,8	82,8	10,8	5,8
+изоамиловый спирт 8% масс.	95,3	85,5	15,3	8,5
+изоамиловый спирт 10% масс.	94,9	85,3	14,6	8,3
+ изобутанол 4% масс.	91,9	83,4	11,9	6,4
+ изобутанол 8% масс.	95,4	85,6	15,4	8,6
+ изобутанол 10% масс.	95,6	85,8	15,6	8,8
+этиленгликоль 4% масс.	87,2	85,5	7,2	8,5
+этиленгликоль 8% масс.	98,8	87,8	18,8	10,8
+этиленгликоль 10% масс.	98,8	87,8	18,8	10,8
+МТБЭ 5% масс.	100,5	89,0	20,5	12
+МТБЭ 10% масс.	100,8	89,1	20,8	12,1
+МТБЭ 15% масс.	100,8	89,1	20,8	12,1

Для оценки прироста ОЧ построим графики зависимости ОЧ смеси от содержания в смеси октаноповышающей добавки. Графики приведены в приложение А.

Из графиков видно, что добавление этиленгликоля и МТБЭ к прямогонному бензину дает наибольший прирост ОЧ.

4.4.2 Результаты расчета

Для формулы (22) для расчета октанового числа смеси бензинового дистиллята через мольные доли компонентов выполнили проверку.

$$\text{ОЧИ}_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^N X_i * \text{ОЧИ}_i, \quad (22)$$

где X_i – мольная доля для каждой октановой добавки i

ОЧИ_i – исследовательское октановое число i -го компонента

Результаты расчета приведены в таблице 11 для пробы бензина Анжеро-Судженск и в таблице 12 для пробы бензина НПЗ Яя.

Таблица 11 – Результаты расчета

№ смеси	Состав	Содержание масс.доли	<u>ОЧИ смеси</u>	ОЧИэксп.	Расхождение
1	Этанол	0,02	<u>81,2</u>	<u>80,1</u>	<u>1,4</u>
	Бензин	0,98			
2	Этанол	0,03	<u>82,3</u>	<u>87,5</u>	<u>6,0</u>
	Бензин	0,97			
3	Этанол	0,05	<u>84,4</u>	<u>89,0</u>	<u>5,2</u>
	Бензин	0,95			
4	Амиловый	0,04	<u>80,9</u>	<u>87,6</u>	<u>7,7</u>
	Бензин	0,96			
5	Амиловый	0,08	<u>82,8</u>	<u>90,2</u>	<u>8,2</u>
	Бензин	0,92			
6	Амиловый	0,1	<u>83,7</u>	<u>90,8</u>	<u>7,8</u>
	Бензин	0,9			
7	Изоамиловый	0,04	<u>81,1</u>	<u>88,4</u>	<u>8,3</u>
	Бензин	0,96			
8	Изоамиловый	0,08	<u>83,2</u>	<u>91,3</u>	<u>8,9</u>
	Бензин	0,92			
9	Изоамиловый	0,1	<u>84,2</u>	<u>91,4</u>	<u>7,8</u>
	Бензин	0,9			
10	Изобутиловый	0,04	<u>81,0</u>	<u>90,1</u>	<u>10,1</u>
	Бензин	0,96			

Продолжение таблицы 11

11	Изобутиловый	0,08	<u>83,1</u>	<u>92,5</u>	<u>10,2</u>
	Бензин	0,92			
12	Изобутиловый	0,1	<u>84,0</u>	<u>92,5</u>	<u>9,1</u>
	Бензин	0,9			
13	Этиленгликол ь	0,04			
	Бензин	0,96			
14	Этиленгликол ь	0,08			
	Бензин	0,92			
15	Этиленгликол ь	0,1			
	Бензин	0,9			
16	МТБЭ	0,05	<u>81,5</u>	<u>100,6</u>	<u>19,0</u>
	Бензин	0,95			
17	МТБЭ	0,1	<u>84,0</u>	<u>100,8</u>	<u>16,7</u>
	Бензин	0,9			
18	МТБЭ	0,15	<u>86,4</u>	<u>100,8</u>	<u>14,3</u>
	Бензин	0,85			

Таблица 12 – Результаты расчета

№ смеси	Состав	Содержание масс.доли	<u>ОЧИ смеси</u>	ОЧИэксп.	Расхождение
1	Этанол	0,02	<u>82,7</u>	<u>81,2</u>	<u>1,8</u>
	Бензин	0,98			
2	Этанол	0,03	<u>84,0</u>	<u>91,1</u>	<u>7,8</u>
	Бензин	0,97			

Продолжение таблицы 12

3	Этанол	0,05	<u>86,3</u>	<u>92,3</u>	<u>6,5</u>
	Бензин	0,95			
4	Амиловый	0,04	<u>82,3</u>	<u>91,7</u>	<u>10,3</u>
	Бензин	0,96			
5	Амиловый	0,08	<u>84,5</u>	<u>95,3</u>	<u>11,4</u>
	Бензин	0,92			
6	Амиловый	0,1	<u>85,5</u>	<u>95,3</u>	<u>10,3</u>
	Бензин	0,9			
7	Изоамиловый	0,04	<u>82,5</u>	<u>90,8</u>	<u>9,1</u>
	Бензин	0,96			
8	Изоамиловый	0,08	<u>85,0</u>	<u>95,3</u>	<u>10,8</u>
	Бензин	0,92			
9	Изоамиловый	0,1	<u>86,1</u>	<u>94,9</u>	<u>9,2</u>
	Бензин	0,9			
10	Изобутиловый	0,04	<u>81,5</u>	<u>91,9</u>	<u>11,4</u>
	Бензин	0,96			
11	Изобутиловый	0,08	<u>84,8</u>	<u>95,4</u>	<u>11,1</u>
	Бензин	0,92			
12	Изобутиловый	0,1	<u>85,9</u>	<u>95,6</u>	<u>10,2</u>
	Бензин	0,9			
13	Этиленгликоль	0,04			
	Бензин	0,96			
14	Этиленгликоль	0,08			

	Бензин	0,92			
15	Этиленгликоль	0,1			
	Бензин	0,9			
16	МТБЭ	0,05	<u>83,0</u>	<u>100,5</u>	<u>17,4</u>
	Бензин	0,95			
17	МТБЭ	0,1	<u>85,8</u>	<u>100,8</u>	<u>14,9</u>
	Бензин	0,9			
18	МТБЭ	0,15	<u>88,5</u>	<u>100,8</u>	<u>12,2</u>
	Бензин	0,85			

Выполнили проверку для формулы (23) для расчета октанового числа смеси бензинового дистиллята, основанной на корреляции октановых индексов. Результаты расчета приведены в таблице 13 для пробы бензина НПЗ Анжеро-Судженска и в таблице 14 для пробы бензина НПЗ Яя.

$$OЧ_{\text{смеси}} = \sum_{i=1}^n X_{vi} * I_{Oч_i} \quad (23)$$

где x_{vi} – объемная доля компонента i ;

$I_{Oч_i}$ – индекс октанового числа i -го компонента

Для проб бензина НПЗ Анжеро-Судженска и НПЗ Яя индекс октанового числа был определен по формуле (24)

Для $76 \leq OЧ \leq 103$

$$I_{Oч_i} = -299,5 + 1272(OЧ/100) - 1552,9(OЧ/100)^2 + 651(OЧ/100)^3 \quad (24)$$

Таблица 13 – Результаты расчета

№ смеси	Состав	Объемная доля	Индекс ОЧ	ОЧМ смеси с учетом индекса	ОЧМ эксп.	ОЧМ итоговое	Расхождение
---------	--------	---------------	-----------	----------------------------	-----------	--------------	-------------

1	Этанол	0.018	71,8	56,5	75,8	77,2	<u>1,8</u>
	Бензин	0.982	56,2				
2	Этанол	0.027	71,8	56,6	80,2	77,5	<u>3,4</u>
3	Этанол	0.045	71,8	56,9	81,6	78,2	<u>4,3</u>
	Бензин	0.955	56,2				
4	Амиловый	0.035	64,0	56,5	80,8	77,2	<u>4,7</u>
	Бензин	0.965	56,2				
5	Амиловый	0.07	64,0	56,8	83,6	78,0	<u>7,2</u>
	Бензин	0.93	56,2				
6	Амиловый	0.087	64,0	56,9	84	78,2	<u>7,4</u>
	Бензин	0.913	56,2				
7	Изоамиловый	0,035	66,4	56,6	79,8	77,4	<u>3,0</u>
	Бензин	0,965	56,2				
8	Изоамиловый	0.07	66,4	56,9	83,1	78,2	<u>6,2</u>
	Бензин	0.93	56,2				
9	Изоамиловый	0.087	66,4	57,1	83,3	78,8	<u>5,7</u>
	Бензин	0.913	56,2				
10	Изобутиловый	0.035	64,7	56,5	80,7	77,2	<u>3,4</u>
	Бензин	0.965	56,2				
11	Изобутиловый	0.071	64,7	56,8	83,4	78,0	<u>7,0</u>
	Бензин	0.929	56,2				
12	Изобутиловый	0.088	64,7	57,0	83,4	78,5	<u>6,2</u>
	Бензин	0.912	56,2				

13	Этиленгликоль	0.025					
	Бензин	0.975					
14	Этиленгликоль	0.052					
	Бензин	0.948					
15	Этиленгликоль	0.065					
	Бензин	0.935					
16	МТБЭ	0.047	71,8	56,9	89	78,2	<u>13,8</u>
	Бензин	0.953	56,2				
17	МТБЭ	0.095	71,8	57,7	89,1	80,4	<u>10,8</u>
	Бензин	0.905	56,2				
18	МТБЭ	0.143	71,8	56,2	89,1	82,2	<u>8,4</u>
	Бензин	0.857	56,2				

Таблица 14 – Результаты расчета

№ смеси	Состав	Объемная доля	Индекс ОЧ	ОЧМ смеси с учетом индекса	ОЧМ эксп.	ОЧМ итоговое	Расхождение
1	Этанол	0.018	71.8	56,7	77,6	77,7	<u>0,1</u>
	Бензин	0.982	56.4				
2	Этанол	0.027	71.8	56,8	83	78,0	<u>6,4</u>
	Бензин	0.973	56.4				
3	Этанол	0.046	71.8	57,1	83,6	78,8	<u>6,1</u>
	Бензин	0.954	56.4				

4	АМИЛО ВЫЙ	0.035	64,0	56,7	83,3	77,7	<u>7,2</u>
	Бензин	0.965	56,4				
5	АМИЛО ВЫЙ	0,071	64,0	57,0	85,6	78,5	<u>9,0</u>
	Бензин	0,929	56,4				
6	АМИЛО ВЫЙ	0,089	64,0	57,1	85,6	78,8	<u>8,7</u>
	Бензин	0,911	56,4				
7	Изоами ЛОВЫЙ	0,035	66,4	56,8	82,8	78,0	<u>6,2</u>
	Бензин	0,965	56,4				
8	Изоами ЛОВЫЙ	0,071	66,4	57,1	85,5	78,8	<u>8,5</u>
	Бензин	0,929	56,4				
9	Изоами ЛОВЫЙ	0,089	66,4	57,3	85,3	79,3	<u>7,5</u>
	Бензин	0,911	56,4				
10	Изобут ИЛОВЫЙ	0,036	64,7	56,7	83,4	77,7	<u>7,3</u>
	Бензин	0,964	56,4				
11	Изобут ИЛОВЫЙ	0,072	64,7	57,0	85,6	78,5	<u>9,0</u>
	Бензин	0,928	56,4				
12	Изобут ИЛОВЫЙ	0,09	64,7	57,2	85,8	79,0	<u>8,5</u>
	Бензин	0,91	56,4				
13	Этилен гликол ь						
	Бензин						

Продолжение таблицы 14

14	Этиленгликоль						
	Бензин						
15	Этиленгликоль						
	Бензин						
16	МТБЭ	0,048	71,8	57,2	89	79,0	<u>12,6</u>
	Бензин	0,952	56,4				
17	МТБЭ	0,097	71,8	57,9	89,1	80,9	<u>10,1</u>
	Бензин	0,903	56,4				
18	МТБЭ	0,146	71,8	58,7	89,1	83,0	<u>7,4</u>
	Бензин	0,854	56,4				

Ссылаясь на ВКР Карповой А.М., для расчета октанового числа пригодными оказались лишь экспресс – методы, основанные на корреляции октанового и цетанового чисел. Поэтому в данной работе провели проверку расчетных формул именно по методу корреляции октанового и цетанового чисел. Также проанализировали полученные результаты и определили адекватность расчетных формул для нахождения октанового числа смеси бензина с октаноповышающими добавками.

Формулы группы методов, основанные на корреляции ОЧ и ЦЧ, дали адекватный результат, при использования формулы для расчета ЦЧ по групповому составу ($\Delta_{\text{ср}}=9,35\%$).

Формула для расчета октанового числа смеси через мольные доли ($\Delta_{\text{ср}}=8,61\%$), и формула, основанная на корреляции октановых индексов ($\Delta_{\text{ср}}=5,58\%$) дали также адекватные результаты.

Таким образом, для расчета октанового числа пригодными оказались экспресс методы, основанные на корреляции октанового и цетанового чисел. Формулы для расчета октанового числа смеси, основанные на корреляции октановых индексов и формула, учитывающая мольные доли компонентов также оказались пригодными.

Рекомендуемая формула для расчета цетанового числа – по анилиновой точке.

5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение

5.1 Потенциальные потребители результатов исследования

Продукт – моторное топливо с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка: предприятия нефтехимической отрасли.

5.1.2 Анализ конкурентных технических решений с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения

Детальный анализ конкурирующих разработок, существующих на рынке, необходимо проводить систематически, поскольку рынки пребывают в постоянном движении. Такой анализ помогает вносить коррективы в научное исследование, чтобы реалистично оценить сильные и слабые стороны разработок.

В таблице 15 приведена оценочная карта, включающая конкурентные технические разработки для определения октанового числа бензинового топлива.

Таблица 15 – Оценочная карта для сравнения конкурентных технических решений

Критерии оценки	Вес критерия	Баллы			Конкурентоспособность		
		Б _ф	Б _{к1}	Б _{к2}	К _ф	К _{к1}	К _{к2}
1	2	3	4	5	6	7	8
Теоретические критерии разработки							
1. Точность исследования	0,3	5	5	4	1,5	1,5	1,2
2. Длительность определения	0,3	5	5	4	1,5	1,5	1,2
Экономические критерии оценки эффективности							
3. Затраты на определение	0,1	5	4	4	0,5	0,4	0,4
4. Срок эксплуатации	0,2	5	4	3	1	0,8	0,6
5. Послепродажное обслуживание разработки	0,1	5	3	4	0,5	0,3	0,4
Итого:	1				5,0	4,5	3,8

где B_{ϕ} – расчетные методы определения октановых чисел (продукт проведенной исследовательской работы);

$B_{\kappa 1}$ – прибор октанометр для определения октановых чисел;

$B_{\kappa 2}$ – определение октановых чисел на газовом хроматографе «Кристалл 5000».

Анализ конкурентных технических решений определяется по формуле:

$$K = \sum B_i \cdot B_i \quad (25)$$

где K – конкурентоспособность научной разработки или конкурента;

B_i – вес показателя (в долях единицы);

B_i – балл i -го показателя.

На основании таблицы 15 можно сделать вывод, что результаты, исследовательской работы могут составить конкуренцию уже имеющимся на российском рынке методам определения ОЧ. Главные преимущества разработки: достаточная точность при минимальном времени определения, неограниченный срок службы при сравнительно низких затратах.

5.1.3 SWOT-анализ

SWOT – Strengths (сильные стороны), Weaknesses (слабые стороны), Opportunities (возможности) и Threats (угрозы) – представляет собой комплексный анализ научно-исследовательского проекта. Результаты SWOT-анализа представлены в приложении Б.

5.2 Определение возможных альтернатив проведения научных исследований

Таблица 16 — Морфологическая матрица для методов получения бензина с высоким октановым числом

	1	2	3
А. Сырье	Бензиновый дистиллят прямогонный	Бензиновый дистиллят прямогонный	Бензиновый дистиллят прямогонный, Дизельное топливо

Продолжение таблицы 16

Б. Реактивы	Анилин, спирт этиловый, силикагель, глицерин, октаноповышающая добавка	Анилин, спирт этиловый, силикагель, глицерин, октаноповышающая добавка	Этиловый спирт, силикагель, глицерин, октаноповышающая добавка
-------------	--	--	--

5.3 Планирование научно – исследовательских работ

5.3.1. Структура работ в рамках научного исследования

В данном разделе составлен перечень этапов проведения работ в рамках проведения научного исследования, проведено распределение исполнителей по видам работ. Примерный порядок составления этапов и работ, распределение исполнителей по данным видам работ приведен в таблице 17.

Таблица 17 - Перечень этапов, работ и распределение исполнителей

Основные этапы	№ раб.	Содержание работ	Должность исполнителя
Разработка технического задания	1	Составление и утверждение технического задания	Руководитель
Выбор направления исследований	2	Выбор направления исследования	Руководитель
	3	Поиск и изучение материалов по теме	Инженер
	4	Календарное планирование работ по теме	Руководитель, Инженер
Теоретическое обоснование и проведение экспериментальных исследований	5	Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследований	Руководитель, Инженер
	6	Проведение экспериментов	Инженер, Бакалавр

	7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	Инженер
Обобщение полученных результатов, выводы по проделанной работе	8	Определение целесообразности проведения ОКР	Инженер
	9	Оценка эффективности проведенных исследований	Руководитель
Проведение ОКР	Инженер		
Разработка технической документации и проектирование	10	Сбор информации и оформление социальной ответственности	Инженер
	11	Выбор и расчет конструкции	Инженер
	12	Расчет и оформление экономической части работы	Инженер
Оформление отчета по НИР	13	Составление пояснительной записки	Инженер
	14	Сдача работы на рецензию	Инженер
	15	Предзащита	Инженер
	16	Подготовка к защите дипломной работы	Инженер
	17	Защита дипломной работы	Инженер

5.3.2. Расчет трудоемкости выполнения работ

Ожидаемая трудоемкость выполнения рассчитывается по формуле:

$$t_{\text{ожі}} = \frac{3t_{\text{min } i} + 2t_{\text{max } i}}{5} \quad (26)$$

где $t_{ожi}$ – ожидаемая трудоемкость выполнения i -ой работы чел.-дн.;

$t_{мини}$ – минимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (оптимистическая оценка: в предположении наиболее благоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.;

$t_{маxi}$ – максимально возможная трудоемкость выполнения заданной i -ой работы (пессимистическая оценка: в предположении наиболее неблагоприятного стечения обстоятельств), чел.-дн.

Продолжительность каждой работы в рабочих днях:

$$T_{pi} = \frac{t_{ожi}}{Ч_i} \quad (27)$$

где T_{pi} – продолжительность одной работы, раб.дн.;

$Ч_i$ – численность исполнителей, выполняющих одновременно одну и ту же работу на данном этапе, чел.

5.3.3. Построение план-графика проведения научного исследования

Для удобства построения графика, длительность каждого из этапов работ из рабочих дней следует перевести в календарные дни. Для этого необходимо воспользоваться формулой:

$$T_{ки} = T_{pi} \cdot k_{кал} \quad (28)$$

где $T_{ки}$ – продолжительность выполнения i – й работы в календарных днях;

T_{pi} – продолжительность выполнения i – й работы в рабочих днях;

$k_{кал}$ – коэффициент календарности.

Коэффициент календарности определяется по формуле:

$$k_{кал} = \frac{T_{кал}}{T_{кал} - T_{вых} - T_{пр}} \quad (29)$$

где $T_{кал}$ – количество календарных дней в году;

$T_{\text{вых}}$ – количество выходных дней в году;

$T_{\text{пр}}$ – количество праздничных дней в году.

$$k_{\text{кал}} = \frac{T_{\text{кал}}}{T_{\text{кал}} - T_{\text{вых}} - T_{\text{пр}}} = \frac{365}{365 - 104 - 14} = 1,48.$$

Все рассчитанные значения приведены в приложении Б1

На основе таблицы, приведенной в приложении Б1 построен календарный план-график (Приложение Б2) по длительности исполнения работ в рамках научно-исследовательского проекта с разбивкой по месяцам и декадам за период времени дипломирования.

5.4 Затраты научно-технического исследования (НТИ)

При планировании бюджета НТИ должно быть обеспечено полное и достоверное отражение всех видов расходов, связанных с его выполнением. В процессе формирования бюджета НТИ используется следующая группировка затрат по статьям:

- материальные затраты НТИ;
- затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ;
 - основная заработная плата исполнителей темы;
 - дополнительная заработная плата исполнителей темы;
 - отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления);
 - затраты научные и производственные командировки;
 - контрагентные расходы;
 - накладные расходы.

5.4.1. Определение материальных затрат НТИ

Расчет материальных затрат осуществляется по следующей формуле:

$$Z_{\text{м}} = (1 + k_T) \cdot \sum_{i=1}^m \Pi_i \cdot N_{\text{расч}i} \quad (30)$$

где m – количество видов материальных ресурсов, потребляемых при выполнении научного исследования;

$N_{расхi}$ – количество материальных ресурсов i -го вида, планируемых к использованию при выполнении научного исследования (шт., кг, м, m^2 и т.д.);

C_i – цена приобретения единицы i -го вида потребляемых материальных ресурсов (руб./шт., руб./кг, руб./м, руб./ m^2 и т.д.);

k_T – коэффициент, учитывающий транспортно-заготовительные расходы.

Материальные затраты, необходимые для данной разработки, отражены в таблице 18.

Наименование	Единица измерения	Количество			Цена за ед., тыс. руб.			Затраты на материалы, (Z_m), тыс. руб.		
		Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
Бензиновый дистилят прямогонный	л	1,5	1	1	5,3	5,3	5,3	8	5,3	5,3
Дизельное топливо	л	-	-	1	-	-	5,0	-	-	5,0
Анилин	л	0,1	0,1	-	1300	1200	1300	130	300	200
Спирт этиловый	л	0,5	0,7	0,7	170	180	185	85	325	350
Силикагель	кг	0,25	0,30	0,36	1150	1150	1155	288	545	616
Глицерин	л	0,5	0,4	0,5	640	650	650	320	280	500
Октанопопышающая присадка	л	0,3	0,5	0,4	300	320	320	90	310	197 9
Итого								921	1760	364 5

5.4.2 Определение затрат на специальное оборудование для экспериментальных работ

Все расчеты по приобретению спецоборудования и оборудования, имеющегося в лаборатории, но используемого для каждого исполнения конкретной темы, сводятся в таблице 19

Таблица 19 - Затраты на приобретение спецоборудования для проведения научной работы

№ п/п	Наименование оборудования			Кол-во единиц оборудования			Цена единицы оборудования, тыс. руб.			Общая стоимость оборудования, тыс. руб.		
	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3	Исп.1	Исп.2	Исп.3
1.	Октанометр	Октанометр		1	1		52340,0	52340,0		52340,0	52340,0	
2.	Ошибка хроматограф		Ошибка хроматограф	1		1	92000,0		92000,0	92000,0		92000,0
Итого:										972340,0	52340,0	92000,0

5.5 Определение основной заработной платы

В настоящую статью включается основная заработная плата научных и инженерно-технических работников, рабочих макетных мастерских и опытных производств, непосредственно участвующих в выполнении работ по данной теме. Величина расходов по заработной плате определяется исходя из трудоемкости выполняемых работ и действующей системы окладов и тарифных ставок. Статья включает основную заработную плату работников, непосредственно занятых выполнением НИИ, (включая премии, доплаты) и дополнительную заработную плату:

$$Z_{зп} = Z_{осн} + Z_{доп}, \quad (31)$$

где $Z_{осн}$ – основная заработная плата;

$Z_{\text{доп}}$ – дополнительная заработная плата (12-20 % от $Z_{\text{осн}}$).

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_p, \quad (32)$$

где $Z_{\text{осн}}$ – основная заработная плата одного работника;

T_p – продолжительность работ, выполняемых научно-техническим работником, раб. дн.

$Z_{\text{дн}}$ – среднедневная заработная плата работника, руб.

Среднедневная заработная плата рассчитывается по формуле:

$$Z_{\text{дн}} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d}, \quad (33)$$

где Z_m – месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

при отпуске в 24 раб.дня $M=11,2$ месяца, 5-дневная неделя;

при отпуске в 48 раб.дней $M=10,4$ месяца, 6-дневная неделя;

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб.дн.

Таблица 20 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Инженер	Бакалавр
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней выходные/праздничные дни:	118	118	118
Потери рабочего времени отпуск:	48	48	48
невыходы по болезни:	0	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	199	199	199

Месячный должностной оклад работника:

$$Z_m = Z_b \cdot (1 + k_{пр} + k_d) \cdot k_p, \quad (34)$$

где Z_b – базовый оклад, руб.;

$k_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется Положением об оплате труда);

k_d – коэффициент доплат и надбавок (в НИИ и на промышленных предприятиях – за расширение сфер обслуживания, за профессиональное мастерство, за вредные условия: определяется Положением об оплате труда);

k_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска).

Расчет основной заработной платы приведен в таблице 21

Таблица 21 – Расчет основной заработной платы

Категория	Z_b , руб.	k_d	k_p	Z_m , руб.	$Z_{дон}$, руб.	T_p , раб.дн.	$Z_{осн}$, руб.
Руководитель							
ППС3	23264,9	0,35	1,3	40830	2133,8	11	23471,8
Инженер							
ППС3	23264,9	0,35	1,3	40830	2133,8	11	23471,8
Бакалавр							
ППС1	14584,3	0,35	1,3	25596	1337,7	2	2675,4

Общая заработная плата исполнителей работы представлена в таблице 22.

Таблица 22 – Общая заработная плата исполнителей

Исполнитель	$Z_{осн}$, руб.	$Z_{дон}$, руб.	$Z_{зн}$, руб.
Руководитель	23471,8	2816,6	26288,4
Инженер	23471,8	2816,6	26288,4
Бакалавр	2675,4	321	2996,4

5.5.1 Отчисления во внебюджетные фонды (страховые отчисления)

В данной статье расходом отражаются обязательные отчисления по установленным законодательством Российской Федерации нормам органам государственного социального страхования (ФСС), пенсионного фонда (ПФ) и медицинского страхования (ФФОМС) от затрат на оплату труда работников.

Величина отчислений во внебюджетные фонды определяется исходя из следующей формулы:

$$C_{\text{внеб}} = k_{\text{внеб}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}), \quad (35)$$

где $k_{\text{внеб}}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

На 2016г. в соответствии с Федеральным законом от 24.07.2009 №212-ФЗ установлен размер страховых взносов равный 30%. На основании пункта 1 ст.58 закона №212-ФЗ для учреждений осуществляющих образовательную и научную деятельность в 2016 году водится пониженная ставка – 27,1%.

Отчисления во внебюджетные фонды представлены в таблице 23.

Таблица 23 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	23471,8	2816,6
Инженер	23471,8	2816,6
Бакалавр	2675,4	321
Коэффициент отчислений во внебюджетные фонды	0,271	
Итого:	15060,3	

5.5.2 Накладные расходы

Накладные расходы учитывают прочие затраты организации, не попавшие в предыдущие статьи расходов: печать и ксерокопирование

материалов исследования, оплата услуг связи, электроэнергии, размножение материалов и т.д. Их величина определяется по следующей формуле:

$$Z_{\text{накл}} = k_{\text{нр}} \cdot (\text{сумма статей } 1 \div 5), \quad (36)$$

где $k_{\text{нр}}$ – коэффициент, учитывающий накладные расходы.

Величину коэффициента накладных расходов $k_{\text{нр}}$ допускается взять в размере 16%. Результаты расчета накладных расходов на НТИ приведены в таблице 24.

5.5.3 Бюджет затрат научно-исследовательского проекта

Рассчитанная величина затрат научно-исследовательской работы (темы) является основой для формирования бюджета затрат проекта, который при формировании договора с заказчиком защищается научной организацией в качестве нижнего предела затрат на разработку научно-технической продукции.

Определение бюджета затрат на научно-исследовательский проект приведен в таблице 24.

Таблица 24 – Расчет бюджета затрат НТИ

Наименование статьи	Сумма, руб.	Исполнитель 1	Исполнитель 2	Примечание
1. Материальные затраты НТИ	921	1760	3645	Таблица 43
2. Затраты на специальное оборудование для научных (экспериментальных) работ	972340,0	7000000	1500000	Таблица 44
3. Затраты по основной заработной плате исполнителей темы	49619,0	47154	84569,2	Таблица 46
4. Затраты по дополнительной заработной плате исполнителей темы	5954,2	10145,6	9215,2	Таблица 46
5. Отчисления во внебюджетные фонды	15060,3	15897	17264	Таблица 48
6. Накладные расходы	167023,1	1131993,1	258350,9	16 % от суммы ст. 1-

				5
7. Бюджет затрат НТИ	1210917,6	7074956,6	1614693,4	Сумма ст. 1-6

На основании таблицы 24 можно сделать вывод, что основные затраты НТИ приходятся на специальное оборудование для проведения экспериментальных работ.

5.6 Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности[34].

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}}, \quad (37)$$

где $I_{\text{финр}}^{\text{исп.}i}$ – интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i -го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта.

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{1210917,6}{7074956,6} = 0,17$$

$$I_{\Phi}^{a1} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{7074956,6}{7074956,6} = 1,00$$

$$I_{\Phi}^{a2} = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{\text{max}}} = \frac{1614693,4}{7074956,6} = 0,23$$

Полученная величина интегрального финансового показателя разработки отражает соответствующее численное удешевление стоимости разработки в разы.

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_{pi} = \sum a_i \cdot b_i, \quad (38)$$

где I_{pi} – интегральный показатель ресурсоэффективности для i -го варианта исполнения разработки;

a_i – весовой коэффициент i -го варианта исполнения разработки;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i -го варианта исполнения разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания.

Таблица 25 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения

Критерии	Объект исследования	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	Исполнитель 1	Исполнитель 2
1. Точность исследования		0,3	5	5	4
2. Длительность определения		0,3	5	5	4
3. Затраты на определение		0,1	5	4	4
4. Срок эксплуатации		0,2	5	4	3
5. Послепродажное обслуживание разработки		0,1	5	3	4
ИТОГО		1	5	4,5	3,8

$$I_{\text{тп}} = 5 \cdot 0,3 + 5 \cdot 0,3 + 5 \cdot 0,1 + 5 \cdot 0,2 + 5 \cdot 0,1 = 5$$

$$\text{Исполнитель 1} = 5 \cdot 0,3 + 5 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,1 + 4 \cdot 0,2 + 3 \cdot 0,1 = 4,5$$

$$\text{Исполнитель 2} = 4 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,3 + 4 \cdot 0,1 + 3 \cdot 0,2 + 4 \cdot 0,1 = 3,8$$

Интегральный показатель эффективности вариантов исполнения разработки определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{исп.1} = \frac{I_{p-исп1}}{I_{финр}^{исп.1}}, \quad I_{исп.2} = \frac{I_{p-исп2}}{I_{финр}^{исп.2}} \text{ и т.д.}$$

Сравнение интегрального показателя эффективности вариантов исполнения разработки позволит определить сравнительную эффективность проекта (таблица 26) и выбрать наиболее целесообразный вариант из предложенных. Сравнительная эффективность проекта ($\mathcal{E}_{ср}$):

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{исп.1}}{I_{исп.2}} \quad (39)$$

Интегральный показатель эффективности разработки и аналога определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{финр}^p = \frac{I_m^p}{I_\phi^p} = \frac{5,00}{0,17} = 29,41$$

$$I_{финр}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_\phi^{a1}} = \frac{4,5}{1,00} = 4,5$$

$$I_{финр}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_\phi^{a2}} = \frac{3,8}{0,23} = 16,52$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a1}} = \frac{4,5}{29,41} = 0,15$$

$$\mathcal{E}_{ср} = \frac{I_{финр}^p}{I_{финр}^{a2}} = \frac{16,52}{29,41} = 0,56$$

где $\mathcal{E}_{ср}$ – сравнительная эффективность проекта;

I_m^p – интегральный показатель разработки;

I_m^a – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 26 – Сравнительная эффективность разработки

№	Показатели	Текущий проект	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,17	1,00	0,23
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	5,00	4,5	3,8
3	Интегральный показатель эффективности	29,41	4,5	16,52
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения	1	0,15	0,56

Сравнительный анализ интегральных показателей эффективности показывает, что предпочтительным является разработка по текущему проекту исполнения, так как данный вариант исполнения является наиболее экономичным и ресурсоэффективным

6 Социальная ответственность

Исследования проводились в аудитории 129, расположенной на первом этаже 2-го учебного корпуса Томского политехнического университета. Экспериментальная часть работы осуществлялась в научно-исследовательской лаборатории кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики. В лаборатории следующее оборудование: термостат для измерения плотности нефти и нефтепродуктов, электронные весы, электрическая плитка, сушильные шкафы, печи и т. д. Освещение рабочего места комбинированное – сочетание естественного света из окон и искусственного освещения люминесцентных ламп. Лаборатория оснащена системой вентиляции и отопления. Обработка данных происходила в аудитории 133, оборудованной компьютерами.

6.1 Анализ вредных факторов производственной среды

Так как большая часть исследовательской работы проходила в химической лаборатории топлива, проведем анализ вредных факторов для этого рабочего места. Вредным фактором химической лаборатории топлива является наличие токсических, раздражающих веществ, проникающих через органы дыхания или через кожу при непосредственном контакте с ними. В результате воздействия этих веществ у человека возникает отравление – болезненное состояние, тяжесть которого зависит от продолжительности воздействия, концентрации и вида вредного вещества.

6.1.1 Характеристика вредных веществ

Перечень вредных химических веществ, выделяющихся в воздух рабочей зоны, их ПДК и класс опасности приведены в таблице 27 [35,36].

Таблица 27 – Предельно допустимые концентрации веществ на производстве

	Название вещества	Величина ПДК, мг/м ³	Преимущественное агрегатное состояние в воздухе	Класс опасности
1	Анилин	0,1	Аэрозоль	2

2	Бензин	100	Аэрозоль	4
3	Этиловый спирт	1000	Пар	4

- Анилин (2 класс): Является высокотоксичным веществом. Отравления им возможны как при вдыхании паров, так и при попадании жидкого анилина на кожу. Поражает центральную нервную систему и вызывает изменения крови [35].

- Бензин (4 класс): Относится к группе растворителей наркотического типа действия. Токсическое действие разных сортов его зависит от химического состава и, в частности, от количества в нем ароматических углеводородов. При длительном воздействии небольших концентраций паров бензина у некоторых больных возможно возникновение хронического отравления бензином, к этому могут присоединяться физическое истощение (потеря в массе), сосудистые нарушения, явления ангиоспазма периферических сосудов конечностей, склонность к сосудистым кризам, тремор рук. У женщин могут наблюдаться нарушения менструального цикла. Возможны изменения в крови [36].

- Этиловый спирт (4класс): Этиловый спирт может поступать в организм несколькими путями: при приеме внутрь, при внутривенном введении, а также через легкие в виде паров с вдыхаемым воздухом. Поступивший в организм этиловый спирт действует на кору головного мозга. При этом наступает опьянение с характерным алкогольным «возбуждением». Это возбуждение не является результатом усиления возбудительного процесса, а возникает из-за ослабления процесса торможения. Таким образом, под влиянием алкоголя проявляется преобладание процессов возбуждения над процессами торможения [36].

Для защиты кожных покровов от вредного воздействия химических соединений используют защитные латексные перчатки. Для предупреждения поражений кожи помимо перчаток, фартуков, спецодежды следует использовать защитные пасты и мази типа «невидимые перчатки»,

«биологические перчатки», ПМ-1; ИЭР и др., а также ожиряющие кремы после мытья. Работа с едкими веществами, а также с органическими растворителями проводится только в вытяжных шкафах [37].

6.1.2 Освещение на рабочем месте

Для создания оптимальной освещенности рабочего места в лаборатории имеются остекленные оконные проемы, люминесцентные лампы дневного освещения.

Плохое и неравномерное освещение приводит к снижению зрительных функций, повышается уровень утомляемости, что отрицательно влияет на общую работоспособность.

Хорошей светоотдачей обладают люминесцентные лампы, но их основной недостаток – это пульсация светового потока. Лучше всего подходят газоразрядные лампы высокого давления, так как они обладают высокой световой отдачей и устойчивы к условиям внешней среды.

Требования к освещению рабочих мест зафиксированы в СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03 [38].

Таблица 28 – Требования к освещению рабочих мест

Рабочая поверхность и плоскость нормирования КЕО и освещенности	Горизонтальная
• Высота плоскости над полом, м	0,8
• Естественное освещение, КЕО, %: при верхнем или комбинированном освещении	3,5
при боковом освещении	1,2
• Совмещенное освещение, КЕО, %: при верхнем или комбинированном освещении	2,1
при боковом освещении	0,7

• Искусственное освещение	
Всего, лк	500
от общего, лк	300
Освещенность при общем освещении, лк	400

6.1.3 Уровень шума

Вредным фактором химической лаборатории топлива является повышенный уровень шума при работе системы вентиляции и некоторых приборов, например установки для определения фракционного состава.

Требования по допустимому уровню звукового давления, звука и эквивалентных уровней звука выполняются в соответствии с ГОСТ 12.1.005–88 [39].

Таблица 29 – Требования по допустимому уровню шума

Относительная доза шума, %	Эквивалентный уровень звука, дБ А						
	за время действия шума						
	8 ч	4 ч	2 ч	1 ч	30 мин	15 мин	7 мин
3,2	70	73	76	79	82	85	88
6,3	73	76	79	82	85	88	91
12,5	76	79	82	85	88	91	94
25	79	82	85	88	91	94	97
50	82	85	88	91	94	97	100
100	85	88	91	94	97	100	103
200	88	91	94	97	100	103	106
400	91	94	97	100	103	106	109
800	94	97	100	103	106	109	112
1600	97	100	103	106	109	112	115
3200	100	103	106	109	112	115	118

Уровень звука в химической лаборатории топлива не должен превышать 70 децибел. Вредное воздействие шума проявляется в прогрессирующем понижении слуха, что приводит к профессиональной глухоте; появляются головные боли, повышенная утомляемость; также может понижаться иммунитет человека. В связи с повышенным шумовым фоном (более 70 децибел) источником является работа приточно-вытяжной вентиляции, а также некоторого шумного оборудования в химической лаборатории топлива.

Необходимо использовать звукоизолирующие ограждения, акустические экраны, звукопоглощающую облицовку поверхностей оборудования резиной, войлоком и т.д. Применение средств индивидуальной защиты: противошумные наушники, шлемы, вкладыши типа «беруши».

6.1.4 Микроклимат помещений

Оптимальные параметры микроклимата на рабочих местах должны соответствовать требованиям СанПиН "Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений" применительно к выполнению работ различных категорий в холодный и теплый период года.

Химическая лаборатория топлива оборудована системой отопления, кондиционирования воздуха и эффективной приточно-вытяжной вентиляцией. В холодное время года в помещении холодно, температура воздуха меньше 19°C, из-за погодных условий. Для решения такой проблемы необходимо утепление оконных проемов, обеспечить лабораторию масляными обогревателями. Для химической лаборатории топлива предусмотрены нормы производственной санитарии, указанные в таблице 30 [40].

Таблица 30 – Допустимые параметры микроклимата производственных помещений

Температура воздуха в холодный период года, °С	19,0-24
Температура воздуха в теплый период года, °С	20,0-28,0
Температура поверхностей, °С	18,0-25,0
Относительная влажность воздуха, %	15-75

6.2 Анализ опасных факторов производственной среды

6.2.1 Термические опасности

Термические опасности в химической лаборатории топлива обусловлены наличием оборудования с повышенной и пониженной температурой поверхности.

Аппараты с повышенной температурой поверхности, например печи или термостат, защищены специальными заградительными корпусами. При работе с оборудованием с повышенной и пониженной температурой поверхности исключается их непосредственный контакт с кожными покровами, используются специальные захваты и защитные перчатки из жароустойчивого материала. Так же необходимо соблюдать правила техники безопасности и использовать средства индивидуальной защиты.

6.2.2 Электробезопасность

Источником опасных факторов в химической лаборатории топлива является повышенное напряжение в электрической цепи электрооборудования, используемое в процессе проведения экспериментов.

Лаборатория относится к категории особо опасных помещений по возможности поражения людей электротоком, т.к. характеризуется наличием химически активной и органической среды, разрушающей изоляцию и токоведущие части электрооборудования.

Один из основных способов борьбы со статическим электричеством является заземление сосудов, трубопроводов, аппаратов, кожухов термоизоляции. При заземлении статический заряд уходит в землю, а не накапливается до возникновения искрового разряда [41].

В лаборатории используются различные электроприборы: печи для подогрева различных химических сред, термостаты, сушильные шкафы, электрообогревательные приборы. Источниками электрической опасности лаборатории могут быть: оголенные части проводов или отсутствие изоляции; отсутствие заземления; статическое напряжение; замыкания.

Чтобы защититься от поражения электрическим током необходимо соблюдать соответствующее расстояние до токоведущих частей, ограждение токоведущих частей, применение блокировки аппаратов и ограждающих устройств с целью предотвращения ошибочных операций и доступа к токоведущим частям.

Согласно ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ для контроля предельно допустимых значений напряжений прикосновения и токов измеряют напряжения и токи в местах, где может произойти замыкание электрической цепи через тело человека [42]. Класс точности измерительных приборов должен быть не ниже 2,5.

6.3 Экологическая безопасность

Селитебная зона располагается, как правило, с наветренной стороны выше по течению рек по отношению к промышленным и сельскохозяйственным предприятиям. В ней должны быть зеленые насаждения общего пользования: бульвары, скверы, парки, сады (их площадь составляет до 15 м² на человека).

На атмосферу могут оказывать вредное воздействие выбросы вредных веществ, появляющиеся при выполнении экспериментальной работы, через вентиляционную систему. Также в атмосферу могут проникать выбросы через фланцевые соединения, неплотности аппаратов, уплотнения и т.д [37].

Для соблюдения ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе устанавливают предельно допустимый выброс (ПДВ), если реальные выбросы превышают ПДВ, то необходимо в системе выброса использовать аппараты для очистки газов: абсорбционные, хемосорбционные и нейтрализаторы. С целью охраны воздушного бассейна все работы должны проводиться в вытяжном шкафу при включенной вентиляции и обеспечении герметичности тары и установки.

Вредное воздействие на гидросферу может оказывать химическое загрязнение водотоков в результате удаления неорганических и органических отходов в хозяйственно-бытовую канализацию. Объем образующихся сточных вод и степень их загрязненности определяются технологическим процессом. При авариях, ремонте аппаратов, оборудования и трубопроводов категорически запрещается сброс в канализацию нефтяных и химических продуктов, не являющихся сточными водами. Сточные воды, сбрасываемые в сети канализации, не должны содержать вещества, вызывающие коррозию

материала труб или их засорение, или обрастание. Используют методы очистки сточных вод: фильтрование, процеживание, флотация, коагуляция, нейтрализация, ионообменная очистка и т.д.

Для предотвращения негативных воздействий проводится организации раздельного сбора и хранения неорганических и органических отходов, обезвреживание кислых и щелочных стоков согласно утвержденным инструкциям, регенерация растворителей. Отходы подвергаются переработке, утилизации и захоронению. Существуют системы сжигания опасных отходов, создаются полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных отходов. Полигоны должны располагаться вдали от водоохраных зон и иметь санитарно-защитные зоны. В местах складирования выполняется гидроизоляция для исключения загрязнения грунтовых вод.

6.4 Безопасность в чрезвычайных ситуациях

Возможно возникновение пожаров, взрывов, разрушение зданий в результате разрядов атмосферного электричества, ураганов, землетрясений. Здание защищаются от прямых ударов молнии молнеприемниками, воспринимающими разряд на себя, заземлителями, служащими для отвода тока в землю и токопроводами, соединяющими молнеприемники и заземлители [43]. Для обеспечения безопасности людей рекомендуется ограждать заземлители или во время грозы не допускать людей к заземлителям на расстояние ближе 5-6 метров. Заземлители располагаются вдали от дорог. В случае стихийного бедствия (урагана, землетрясения) необходимо отключить воду, электричество и покинуть помещение согласно плану эвакуации.

В связи с нестабильной международной обстановкой, массовыми террористическими актами, нужно предусмотреть возможности начала военных действий и связанных с ними нападений на объекты с использованием средств массового поражения. По сигналу «воздушная тревога» производится отключение воды и электроэнергии в лаборатории, затем организованная эвакуация работающих в лаборатории согласно плану эвакуации.

Для химической лаборатории топлива наиболее вероятная ЧС это техногенная авария в виде пожара. Возникновение пожара считается производственной аварией, так как он наносит значительный материальный ущерб и может вызвать остановку технологического процесса. Любой пожар легче всего ликвидировать в начальной стадии, приняв меры к локализации очага, чтобы не допустить образования площади горения. Успех быстрой локализации очага пожара в начальной стадии зависит:

- от наличия огнетушительных средств и умения применять их;
- от наличия пожарной связи и сигнализации для оповещения о возникновении пожара и вызова пожарной помощи.

При загорании электрических аппаратов или веществ около проводов находящихся под током во время тушения пожаров всегда имеется опасность поражения током. Поэтому в здании или его части, где производится тушение пожара, электрическая сеть должна быть отключена.

С угрозой возникновения ЧС необходима разработка организационных и инженерно-технических мер по уменьшению опасности, устранению и информированию и защите населения при чрезвычайных ситуациях.

Организационные мероприятия:

- Планирование защиты населения и территорий от ЧС на уровне предприятия;
- Подготовка и поддержание в постоянной готовности сил и средств для ликвидации ЧС;
- Создание запасов средств индивидуальной защиты и поддержание их в готовности;
- Наличие и поддержание в постоянной готовности системы общего оперативного и локального оповещения и информации о ЧС.

6.5 Правовые и организационные вопросы по обеспечению безопасности

В целях сохранения и повышения работоспособности, ускорения адаптации к действию неблагоприятных условий труда, профилактики

заболеваний, работающим в контакте с химическими веществами следует проводить витаминизацию [44].

Руководители организаций и специалисты, ответственные за принятие решений при осуществлении хозяйственной и иной деятельности, которая оказывает или может оказать негативное воздействие на окружающую среду, должны иметь подготовку в области охраны окружающей среды и экологической безопасности.

В соответствии с техническим регламентом каждому работнику лаборатории выдаются средства индивидуальной защиты и смывающие вещества в соответствии с нормами выдачи на 1 работника в месяц. Для исключения возможности несчастных случаев должны проводиться обучение, инструктажи и проверка работников на знание требований безопасности труда. За государственный и ведомственный контроль по охране труда отвечает штаб ГО ЧС, отдел по охране труда.

Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ устанавливает правовые и организационные основы и порядок проведения специальной оценки условий труда, определяет правовое положение, права, обязанности и ответственность участников оценки условий труда [45]. СН 2.2.4/2.1.8.562 – 96 нормирует шум на рабочих местах, в помещениях жилых, общественных зданий и на территории застройки. Нормы СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278 – 03 устанавливают гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещённому освещению жилых и общественных зданий.

При выполнении данной работы были использованы следующие виды средства индивидуальной защиты: перчатки из латекса, спецодежда, защитные очки. Также обязательно проводятся технологические перерывы и регулярные проветривания.

Заключение

В данной работе было произведено исследование возможности использования расчетных методов для определения октанового числа бензинов и их смесей с окооктановыми компонентами.

В результате проведения исследований двух проб прямогонных бензинов НПЗ г. Анджеро-Судженска и НПЗ г. Яя , определены их физико – химические свойства.

Произведены расчеты октановых чисел подобранными методами и выявлено, что формулы на основе корреляции октанового и цетанового чисел оказались наиболее приемлемыми. Рекомендуется использовать формулу по анилиновой точке для расчета цетанового числа.

Проведены расчеты для октановых чисел смесей выбранными методами и выявлено, что формулы, основанные на корреляции октановых индексов ,а также формулы, учитывающие мольные доли компонентов оказались приемлемыми.

Список использованных источников:

1. Емельянов В.Е. Все о топливе. Автомобильный бензин: свойства, ассортимент, применение. - М.: ООО «Издательство Астрель»: ООО «Издательство АСТ», 2003 -79 с.
2. Гуреев А.А. Применение автомобильных бензинов. - М.: «Химия», 1972 - 368 с.
3. Данилов А.М. Присадки и добавки. - М.: «Химия», 1996 - 232 с.
4. Патент RU 2307151. Добавка к автомобильному бензину
5. Патент RU 2430145. Стабилизирующая добавка к топливам, способ её получения и композиция, её содержащая
6. Патент RU 2213126. Добавка к бензину и топливная композиция
7. Патент RU 2473670. Комплексная добавка к автомобильным бензинам
8. Патент RU 2226206. Добавка к бензину и топливная композиция
9. Патент RU 2255961. Присадка к моторному топливу
10. Патент RU 2205202. Добавка к бензину и топливная композиция
11. Патент RU 2212433. Добавка к бензину и топливная композиция
12. Патент RU 2256694. Многофункциональная добавка к бензину
13. Патент RU 2263135. Многофункциональная добавка к моторному топливу
14. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. 3-е изд., доп. — СПб.: Химиздат, 2010. — 368 с.
15. Яблонский А.В. Железоорганические соединения и их композиции как присадки для повышения октанового числа бензинов. [Электронный ресурс].URL:http://нэб.рф/catalog/000200_000018_RU_NLR_bibl_1027745/, свободный. Дата обращения: 10.04.2018
16. Магарил, Р. З. Проблема детонационного горения в бензиновых двигателях внутреннего сгорания/Р. З. Магарил, Н. В. Корзун, Е. Р.Магарил// Известия вузов. Нефть и газ. - 2007. - N 5. - 67-72 с.

17. Магарил, Р. З. О механизме действия и проблемах применения антидетонационных присадок к бензинам/Р. З.Магарил, Е. Р.Магарил/ Известия вузов. Нефть и газ. - 2007. - N 4. - 86-90 с.
18. Смышляева Ю.А. Моделирование процесса приготовления высокооктановых бензинов на основе углеводородного сырья в аппаратах циркуляционного типа. [Электронный ресурс]. URL: <http://earchive.tpu.ru/handle/11683/6676>, свободный. Дата обращения: 10.04.2018
19. Шарифуллин А.В., Байбекова Л.Р., Шарифуллин В.Н., Юнысов А.Г., Смердова С.Г., Эффективность применения спиртов и аминов в качестве антидетонационных присадок / Вестник технологического университета. 2015, т.18, в.1, с.181-184 (ВАК)
20. Гуреев А.А., Жоров Ю.М., Смидович Е.В. Производство высокооктановых бензинов. - М.: «Химия», 1981 - 224 с.
21. Гуреев А.А. Применение автомобильных бензинов. - М.: «Химия», 1972 - 368 с.
22. Ахметов С.А., Ишмияров М.Х., Кауфман А.А./ под ред. С. А. Ахметова. Технология переработки нефти, газа и твердых горючих ископаемых: учебное пособие. – СПб.: «Недра», 2009 - 844 с.
23. Anderson JE, Kramer U, Mueller SA, Wallington TJ. Octane Numbers of Ethanol and Methanol Gasoline Blends Estimated from Molar Concentrations. Energy & Fuels 2010;24:6576-85.
24. Anderson JE, Leone TG, Shelby MH, Wallington TJ, Bizub JJ, Foster M, et al. Octane Numbers of Ethanol-Gasoline Blends: Measurements and Novel Estimation Method from Molar Composition. SAE International 2012;2012-01-1274.
25. M.A. Fahim, T.A. Al-Sahhaf, A.S. Elkilani Fundamentals of Petroleum Refining. – 2010

26. A. Groysman, Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels, DOI 10.1007/978-94-007-7884-9_2, Springer Science+Business Media Dordrecht 2014
27. Производство высокооктановых бензинов. Гурьев Ю.П. – М: Химия, 1981г.-с. 74-76
28. Присадки к моторным топливам. Саблина А.В., Гурьев Ю.П. – М: Химия, 1977г.-с. 28
29. Журнал "За рулем", №1(2)2007г.-с.133
30. ГОСТ 31872-2012. Нефтепродукты жидкие. Определение группового углеводородного состава.
31. ГОСТ 2177-99. Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава.
32. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
33. Прибор для определения октанового числа бензина [Интернет-ресурс]. URL: <http://www.shatox.ru/octanometr.htm> (дата обращения: 16.03.2018)
34. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / И.Г. Видяев, Г.Н. Серикова, Н.А. Гаврикова, Н.В. Шаповалова, Л.Р. Тухватулина, З.В. Креницына. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 36 с.
35. ГОСТ 5819 – 78. Реактивы. Анилин. Технические условия. – введ. 01.01.1980.– М.: ИПК Издательство стандартов, 1998.
36. Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны: гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313-03: утверждены главным государственным санитарным врачом РФ 27.04.2003.
37. ГОСТ 12.1.007-76 "Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности". – введ. 01.01.1977.– М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.

38. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1278–03. Гигиенические требования к естественному, искусственному и совмещенному освещению жилых и общественных зданий [Электронный ресурс]. URL:<http://www.complexdoc.ru/ntdtext/579059>, свободный. Дата обращения: 03.05.2018г
39. Шум. Общие требования безопасности. – введ. 01.07.1984.– М.: Стандартиформ, 2008. – 13 с.
40. ГОСТ 12.1.005–88. Общие санитарно–гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. – введ. 01.01.1989.– М.: Стандартиформ, 2008. – 49 с.
41. Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; приказ Минтруда России от 24.07.2013 N 328н, зарегистрировано в Минюсте России 12.12.2013 N 30593.
42. ГОСТ 12.1.038–82 ССБТ. Электробезопасность. Предельно допустимые уровни напряжений прикосновения и токов.
43. ГОСТ Р 22.0.01-94. Безопасность в чрезвычайных ситуациях. Основные положения. – введ. 01.01.1995.- М.: Издательство стандартов, 1994. – 11 с
44. Технический регламент от 24 декабря 2009 г. О безопасности средств индивидуальной защиты [Электронный ресурс]. – Режим доступа [www.URL: http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html](http://www.rg.ru/2010/03/30/tehreg-site-dok.html), свободный. Дата обращения: 03.05.2018г
45. Федеральный закон Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. N 426-ФЗ «О специальной оценке условий труда»

Приложение А

Рисунок А1 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Анжерского НПЗ и этанола

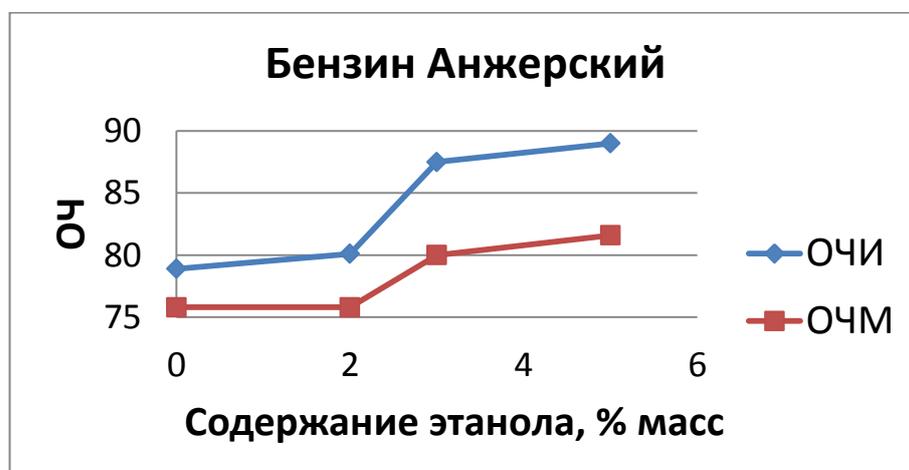


Рисунок А2 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Яйского НПЗ и этанола

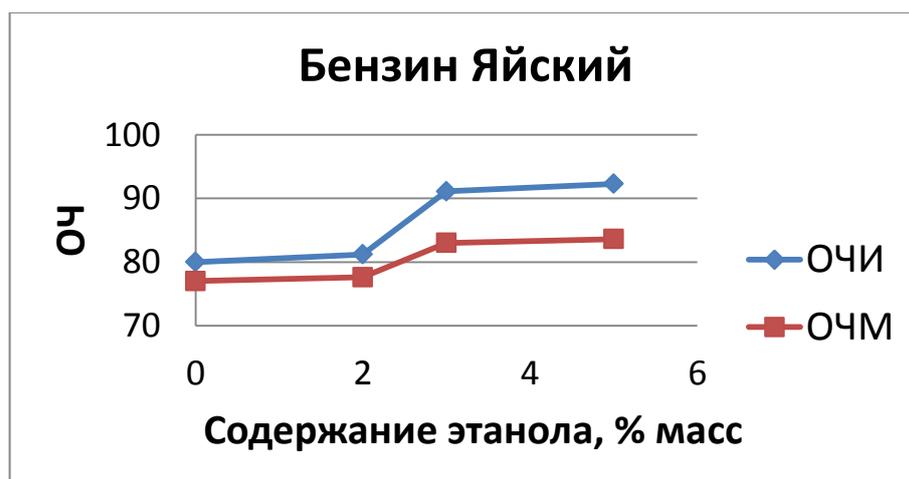


Рисунок А3 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Анжерского НПЗ от амилового спирта

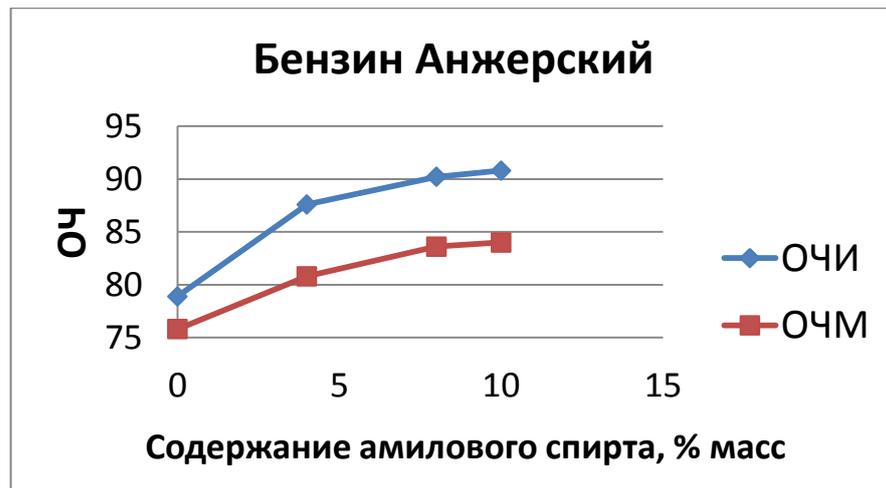


Рисунок А4 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Яйского НПЗ от амилового спирта



Рисунок А5 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Анжерского НПЗ от изоамилового спирта

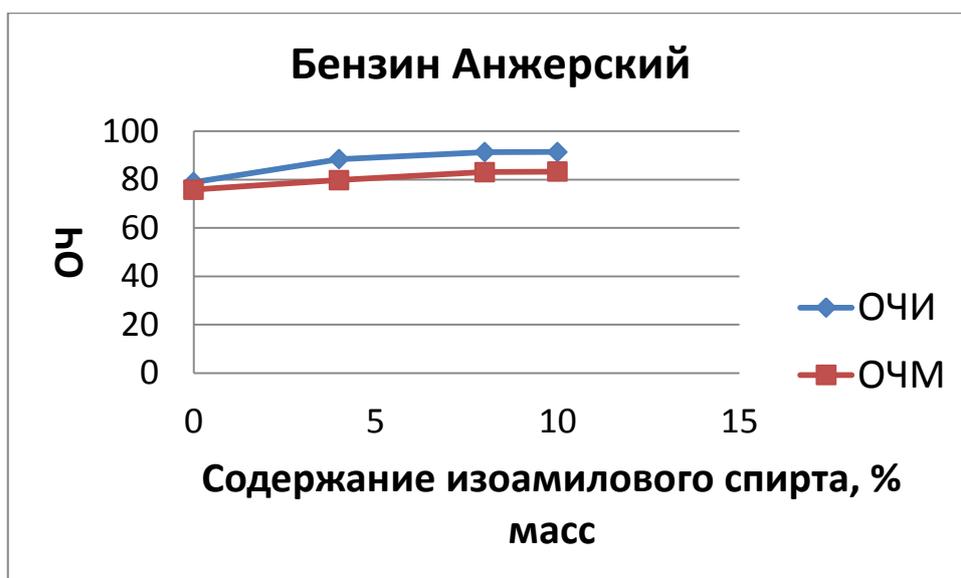


Рисунок А6 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Яйского НПЗ от изоамилового спирта

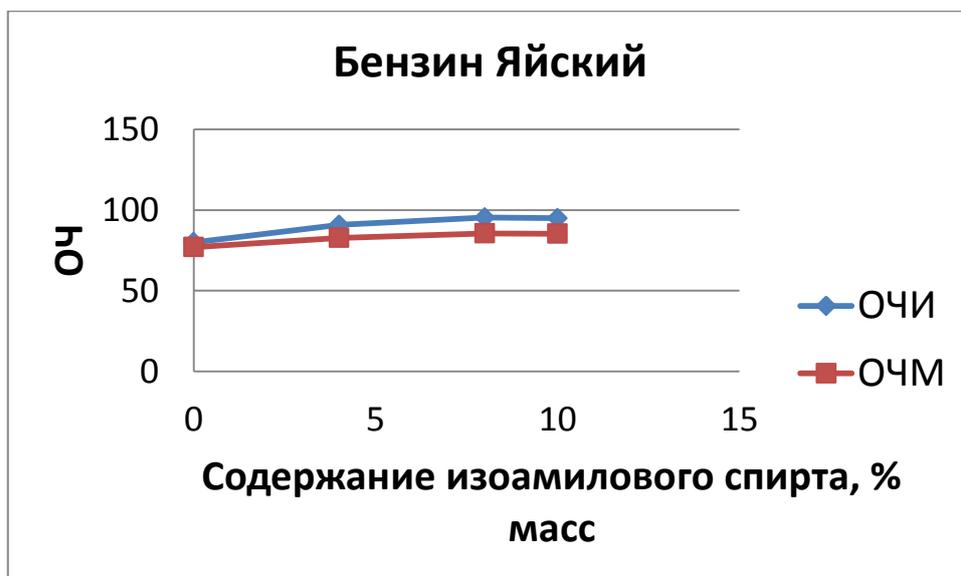


Рисунок А7 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Анжерского НПЗ от изобутанола

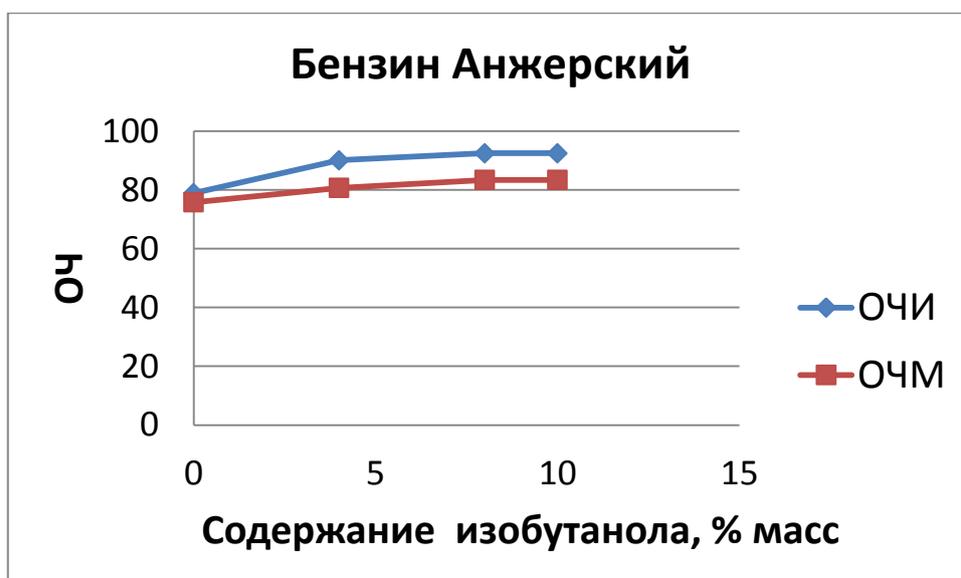


Рисунок А8 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Яйского НПЗ от изобутанола



Рисунок А9 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Анжерского НПЗ от этиленгликоля



Рисунок А10 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Яйского НПЗ от этиленгликоля

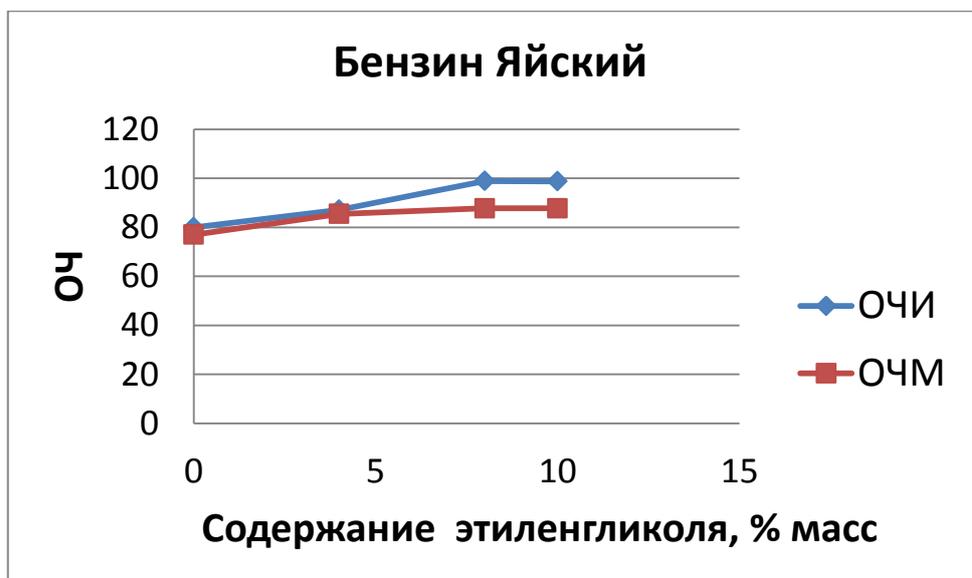


Рисунок А11 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Анжерского НПЗ от МТБЭ

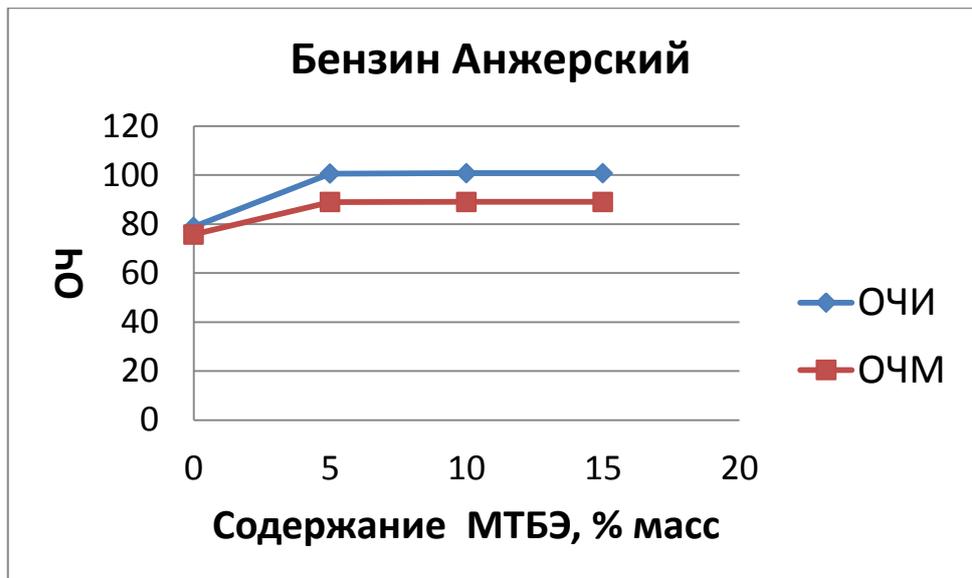
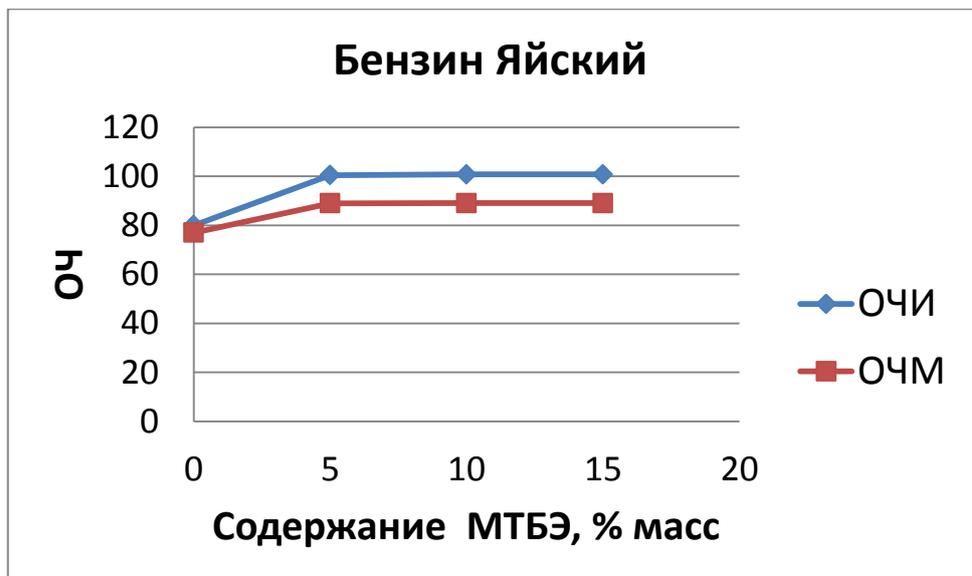


Рисунок А12 – Зависимость ОЧ от содержания бензина Яйского НПЗ от МТБЭ



Приложение Б

Таблица – Матрица SWOT

	<p>Сильные стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>С1.Экономичность и энергоэффективность технологии.</p> <p>С2. Экспрессность</p> <p>С3.Актуальность промышленной технологии</p> <p>С4.Квалифицированный персонал</p> <p>С5.Мобильность рабочего места</p>	<p>Слабые стороны научно-исследовательского проекта:</p> <p>Сл1.Отсутствие необходимого оборудования для проведения испытания</p> <p>Сл2.Отсутствие инжиниринговой услуги, способной обучить работать в рамках проекта</p> <p>Сл3.Необходимость в новой информации, материалов и комплектующих, используемых в проекте</p>
<p>Возможности:</p> <p>В1.Использование инновационной инфраструктуры ТПУ</p> <p>В2.Появление дополнительного спроса на новый продукт</p> <p>В3.Повышение стоимости конкурентных разработок</p>	<p>С и В:</p> <p>1.Контроль качества продукта в режиме реального времени, что особо актуально в ситуации изменения качества сырья</p> <p>2.Анализ позволяет определить дальнейшую направленность разработки улучшенных эксплуатационных свойств моторного топлива</p> <p>3.Невысокая затратность проекта может привлечь больше исполнителей</p>	<p>Сл и В:</p> <p>1.Приобретение нового оборудования</p> <p>2.Создание инжиниринговой услуги с целью обучения работе с готовым продуктом</p> <p>3.Привлечение новых интеллектуальных ресурсов</p>

<p>Угрозы:</p> <p>У1. Развитая конкуренция технологий производства</p> <p>У2. Введение дополнительных государственных требований к сертификации продукции</p> <p>У3. Исчерпание природных ресурсов</p> <p>У4. Переход на альтернативное топливо</p>	<p>С и У:</p> <p>1. Создание конкурентных преимуществ готового продукта</p> <p>2. Сертификация и стандартизация продукта</p> <p>3. Продвижение программы с целью создания спроса</p> <p>4. Применение технологии к альтернативным топливам</p>	<p>Сл и У:</p> <p>1. Приобретение необходимого оборудования</p> <p>2. Привлечение новых интеллектуальных ресурсов</p> <p>3. Продвижение программы с целью создания спроса</p> <p>4. Сертификация и стандартизация продукта</p> <p>5. Создание конкурентных преимуществ готового продукта</p>

Приложение Б1

Таблица - Временные показатели проведения научного исследования

№ работы	Наименование работы	Трудоёмкость			Исполнитель	Длит-ть работыв рабочих днях T_{pi}	Длит-ть работыв календарных днях T_{ki}
		t_{mini} чел - дни	t_{maxi} чел - дни	$t_{ожи}$ чел-дни			
1	Составление и утверждение технического задания	1	2	1	Р	1	2
2	Выбор направления исследования	1	2	1	Р	1	2
3	Подбор и изучение материалов по теме	20	50	32	И	32	47
4	Календарное планирование работ по теме	1	4	2	Р, И	1	2
5	Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследований	3	9	5	Р, И	3	4
6	Проведение экспериментов	14	30	20	И, Б	10	15
7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическими исследованиями	3	7	5	И	5	7
8	Определение целесообразности проведения ОКР	1	3	2	И	2	3
9	Оценка эффективности исследований	2	5	3	Р	3	4
10	Сбор информации и оформление социальной ответственности	2	6	4	И	4	6

Продолжение таблицы

11	Выбор и расчет конструкции	5	12	8	И	8	12
12	Расчет и оформление экономической части работы	3	7	5	И	5	7
13	Составление пояснительной записки	2	5	3	И	3	4
14	Сдача работы на рецензию	1	2	1	И	1	2
15	Предзащита	1	2	1	И	1	2
16	Подготовка к защите дипломной работы	1	7	4	И	4	6
17	Защита дипломной работы	1	1	1	И	1	2

Р - Руководитель, И – Инженер, Б – Бакалавр.

Приложение Б2

Таблица - Календарный план-график проведения НИОКР по теме

№	Вид работы	Ошиб-тели	T _{кi} , кал. дн.	Продолжительность выполнения работ														
				февр		март			апрель			май			июнь			
				2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2		
1	Составление и утверждение технического задания	Р	2	█														
2	Выбор направления исследования	Р	2	█														
3	Подбор и изучение материалов	И	47	█														
4	Календарное планирование работ по теме	Р, И	2						█									
5	Теоретическое обоснование и выбор экспериментальных методов исследований	Р, И	4						█									
6	Проведение экспериментов	И, Б	15						█									
7	Сопоставление результатов экспериментов с теоретическим и Ошибка!	И	7						█									
8	Определение целесообразности проведения ОКР	И	3						█									
9	Оценка эффективности проведенных исследований	Р	4						█									
10	Сбор информации и оформление социальной ответственности	И	6						█									

