

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ

Завідувач випускової кафедри

_____ А.Г. Галстян

« _____ » _____ 2020р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних
енергоресурсів»

**Тема: «Вплив кисневмісних сполук на стабільність автомобільних
бензинів»**

Виконавець: _____ студентка групи ХП 204-М Мигач Вікторія Олександрівна

Керівник: _____ к.т.н., проф., Матвєєва Олена Львівна

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища» _____ Гай А.Є.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ А.Г. Галстян
« ____ » _____ 2020р.

ЗАВДАННЯ
на виконання кваліфікаційної роботи

Мигач Вікторії Олександрівни

1. Тема роботи: «Вплив кисневмісних сполук на стабільність автомобільних бензинів» затверджена наказом ректора від «02» жовтня 2020 р. № 1897/ст
2. Термін виконання роботи: з 5 жовтня 2020 року по 31 грудня 2020 року.
3. Вихідні дані до роботи: характеристики біоетанолу та метилтретбутилового етеру; характеристики стабільності спиртобензинових палив, паспорти палив представлених на ринку АЗС м.Києва.
4. Зміст пояснювальної записки:
Вступ.
Розділ 1. Аналіз актуальності проблеми.
Розділ 2. Стабільність палив із вмістом оксигенатів
Розділ 3. Вплив кисневмісних сполук на стабільність автомобільних бензинів
Розділ 4. Охорона навколишнього середовища
Розділ 5. Охорона праці
Висновки.
Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу: таблиці, рисунки, діаграми.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	5 жовтня – 20 жовтня 2020р	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	21 жовтня – 25 жовтня 2020р	
3.	Проведення експериментальних досліджень	26 жовтня – 17 листопада 2020р	
4.	Обробка експериментальних даних	18 листопада – 5 грудня 2020р	
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	6 грудня – 9 грудня 2020р	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	10 грудня – 22 грудня 2020р	
7.	Захист кваліфікаційної роботи	23 грудня 2020р	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.ф-м.н., доц. Гай А.Є.		
Охорона праці	к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.		

Дата видачі завдання: «5» жовтня 2020 р.

Керівник дипломної роботи _____ к.т.н., проф., Матвеева Ол. Л.

Завдання прийняла до виконання _____ Мигач В.О.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Вплив кисневмісних сполук на стабільність автомобільних бензинів»: 93 с., 8 рис., 11 табл., 4 додатка, 45 літературних джерел.

Мета роботи: дослідження впливу кисневмісних сполук, а саме, етанолу та метилтретбутилового ефіру, на стабільність автомобільних бензинів

Об'єкт дослідження: вплив кисневмісних сполук на стабільність бензинів

Предмет дослідження: автомобільний бензин А-95 Євро5-Е5, оксигенати.

Методи дослідження: аналіз наукових джерел, спостереження, синтез, індукція, порівняння, теоретичне узагальнення, метод визначення температури помутніння.

В даній кваліфікаційній роботі досліджено вплив кисневмісних сполук на стабільність автомобільних бензинів.

Результати дипломної роботи рекомендується використовувати під час проведення навчального процесу.

Ключові слова: ЕТАНОЛ, МЕТИЛТРЕТБУТИЛОВИЙ ЕТЕР, ОКСИГЕНАТИ, ХІМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ, ФІЗИЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ, ОБВОДНЕННЯ

ЗМІСТ

	ст
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ПРОБЛЕМИ	9
1.1. Класифікація кисневмісних сполук.....	9
1.2. Загальна характеристика кисневмісних сполук.....	13
1.2.1. Етанол.....	13
1.2.2. Метилтретбутиловий ефір.....	14
1.2.3. Метилтретаміловий ефір.....	16
1.2.4. Етилтретбутиловий ефір.....	18
1.2.5. Диізопропілової ефір.....	21
1.3. Перспективи метилтретбутилового стеру як компоненту моторного палива.....	23
1.4. Висновки до розділу.....	25
РОЗДІЛ 2. СТАБІЛЬНІСТЬ ПАЛИВ ІЗ ВМІСТОМ ОКСИГЕНАТІВ	27
2.1. Зміна якості нафтопродуктів при обводненні.....	28
2.2. Летючість і тиск насичених парів спиртобензинових палив.....	37
2.3. Загальні принципи хімічної стабілізації.....	38
2.4. Висновки до розділу.....	47
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ КИСНЕВМІСНИХ СПОЛУК НА СТАБІЛЬНІСТЬ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ	49
3.1. Розчинена і вільна вода в паливах.....	50
3.2. Залежність фазової стабільності від концентрації етанолу в бензині.....	53
3.3. Вплив добавок ізопропанолу, ізобутанолу та монометиланіліну.....	54
3.4. Висновки до розділу.....	57
РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	59
4.1. Етанол і здоров'я людини.....	59
4.2. Вихлопні гази автомобілей та здоров'я людини.....	61

4.3. Стан навколишнього середовища і повітря під час використання оксиненатів.....	63
4.4. Вплив етанолу, метилтретбутилового етеру і бензинових компонентів на довкілля та людину.....	64
4.5. Висновки до розділу.....	70
РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ.....	73
5.1 Аналіз умов праці.....	73
5.1.1. Організація робочого місця.....	74
5.1.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників.....	74
5.1.3. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників, що діють на робочому місці суб'єкта.....	75
5.2. Розробка заходів з охорони праці.....	77
5.2.1. Нормалізація повітря робочої зони.....	77
5.2.2. Виробниче освітлення.....	78
5.2.3. Електробезпека.....	79
5.3. Пожежна безпека.....	79
5.4. Розрахункова частина.....	81
5.5. Висновки до розділу.....	83
ВИСНОВКИ.....	85
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ	
ДЖЕРЕЛ.....	86
ДОДАТКИ.....	90

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогодні спостерігається постійне розширення транспортного сектору. І, як наслідок, – постійне підвищення рівня забрудненості навколишнього середовища шкідливими вуглеводневими викидами автомобільного транспорту. Це стало причиною підвищення європейських вимог як до якості палива, що використовується, так і до норм викидів пари нафтопродуктів у атмосферу [6]. Основними джерелами небезпечних викидів є: викиди вуглеводневої пари палив під час транспортування, зберігання, виконання різних технологічних операцій та у результатів викидів продуктів згорання палива. Рівень екологічності автомобіля напряму залежить від якості палива, що використовується.

Жорсткість екологічних вимог до викидів автомобільних двигунів вимагає використання різноманітних присадок до моторного палива, що підсилюють експлуатаційні характеристики бензинів. При переході до виробництва високооктанових бензинів з октановим числом не менше 95, які відповідають вимогам класів «Євро-4» і «Євро-5», не використовувати кисневмісні компоненти практично неможливо. Найбільшого поширення при виробництві бензинів отримали високооктанові добавки, такі як МТБЕ, ЕТБЕ та додавання біоетанолу.

Увівши в бензин етанол, що є високооктановим компонентом, з отриманого палива можна вилучити інші шкідливі компоненти, такі як ароматичні сполуки.

Мета і завдання виконання кваліфікаційної роботи.

Мета роботи – дослідження впливу кисневмісних сполук, а саме, етанолу та метилтретбутилового ефіру, на стабільність автомобільних бензинів.

Завдання роботи:

1. Аналіз сучасного стану використання оксигенатів.
2. Аналіз літературних даних за темою дипломної роботи.
3. Дослідити вплив кисневмісних сполук на стабільність автомобільних бензинів.

Об'єкт дослідження – вплив кисневмісних сполук на стабільність бензинів.

Предмет дослідження – автомобільний бензин А-95 Євро5-Е5, оксигенати.

Методи дослідження – аналіз наукових джерел, спостереження, синтез, індукція, порівняння, теоретичне узагальнення, метод визначення температури помутніння.

Особистий внесок випускника: проаналізовано основні характеристики етанолу та МТБЕ, взаємодія їх з автомобільними паливами; досліджена стабільність палива із вмістом оксигенатів.

ЕТАНОЛ, МЕТИЛТРЕТБУТИЛОВИЙ ЕТЕР, ОКСИГЕНАТИ, ХІМІЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ, ФІЗИЧНА СТАБІЛЬНІСТЬ, ОБВОДНЕННЯ

РОЗДІЛ 1.

АНАЛІЗ АКТУАЛЬНОСТІ ПРОБЛЕМИ

1.1. Класифікація кисневмісних сполук

Оксигенати (кисневмісні компоненти – загальна назва нижчих спиртів і простих ефірів) мають високу детонаційну стійкість, що дає змогу замінити ними ароматичні вуглеводні, підвищити ОЧ бензину, особливо легких фракцій, повноту його згоряння, знизити витрату палива та зменшити токсичність відпрацьованих газів. Навіть часткова заміна викопного палива на кисень компоненти дозволяє практично виключити локальні перегріву двигуна, в результаті чого значно поліпшується екологічна характеристика відпрацьованих газів автомобіля, знижується емісія оксидів азоту, що дають найбільший парниковий ефект.

Термін «кисневмісні палива», або «палива з оксигенатами», може ставитися до різних типів палив. Кисневмісний бензин, як правило, містить аліфатичні спирти або ефіри. Від ідеї забезпечення більш повного згоряння бензину в двигунах за рахунок введення кисню в склад палива до ідеї введення в паливо кисневмісних добавок і досягнення сучасного рівня їх виробництва лежить досить короткий проміжок часу. Швидкому прогресу у виробництві оксигенатів сприяло виявлення вдалого поєднання високих антидетонаційних і екологічних властивостей у ряду кисневмісних речовин. Це і привело (особливо в останні роки) до значного зростання їх застосування та розвитку нових технологій отримання різних оксигенатів [17].

Сьогодні у всіх розвинених країнах оксигенати розглядаються як основна альтернатива металоорганічного антидетонатора та високооктанових ароматичним компонентів бензинів. На практиці використовують: метанол, етанол, метилтретбутиловий ефір (МТБЕ), етилтретбутиловий ефір (ЕТБЕ), метилтретаміловий ефір (МТАЕ), етилтретаміловий ефір (ЕТАЕ), діізопропіловий ефір (ДІПЕ) і ін. Введення оксигенатів до складу моторних палив дозволяє вирішити принаймні дві основні задачі:

- поліпшити експлуатаційні властивості нафтових палив, в першу чергу підвищити їх детонаційну стійкість, так як збільшення концентрації кисню в паливі знижує теплоту згоряння паливоповітряної суміші, відбувається більш швидке відведення тепла з камери згоряння, і в результаті знижується максимальна температура горіння;

- скоротити витрату нафти на виробництво моторних палив. Заміщення вуглеводнів на оксигенатів дозволяє заощадити приблизно полуторний-подвійний обсяг нафти, так як на виробництво 1 т моторного палива витрачається від 1,5 до 2 т нафти (в залежності від глибини переробки).

Крім того, оксигенатів знижують вміст токсичних речовин у відпрацьованих газах, збільшуючи повноту згоряння палив. Наприклад, введення з оксигенатів 2% кисню в склад палива знижує вміст у відпрацьованих газах монооксиду вуглецю (чадного газу) і незгорілих вуглеводнів на 7-10%, покращуючи таким чином екологічні властивості моторних палив.

Розглянемо теоретичні передумови застосування оксигенатів в складі автомобільних бензинів.

В даний час з усіх вищеназваних оксигенатів найбільш затребуваним в якості палива, як правило в сумішах з бензином, є етиловий спирт (етанол). Особливо широке його споживання відзначається в США і Бразилії. Етанол володіє високим октановим числом, виробляють його з сільськогосподарських культур. Найбільш масовим сировиною сьогодні є кукурудза в США і цукрова тростина в Бразилії. Етанол може бути як добавкою до бензину [до 10% (об.) При використанні в бензинових двигунах внутрішнього згоряння без переробки], так і основним паливом з добавкою до нього бензину [до 5-15% (об.)]. Провідні автомобільні компанії випускають сьогодні двигуни з орієнтацією на паливо, в якому вміст етилового спирту не перевищує 85% (об.).

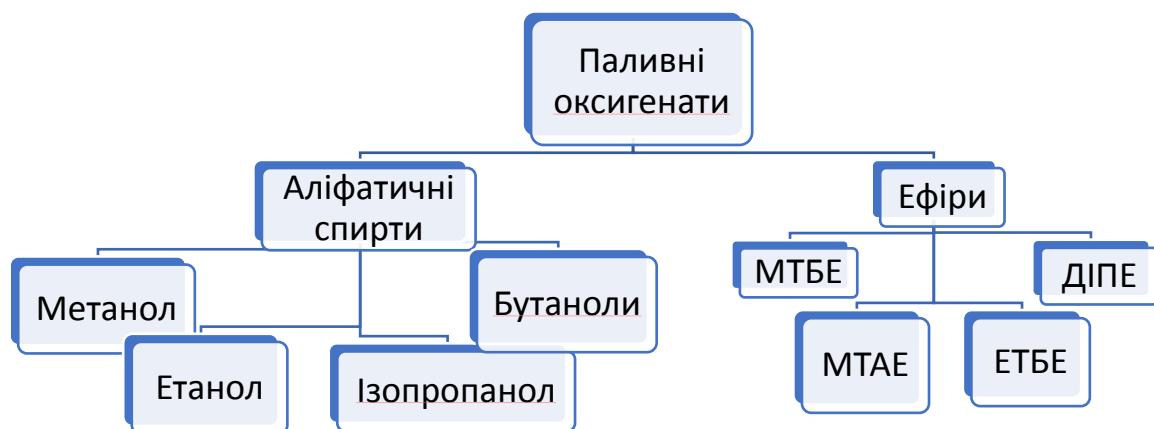


Рис.1.1 Класифікація кисневмісних сполук

Наступним оксигенатом, до теперішнього часу використовуються в бензині, є МТБЕ. Незважаючи на заборону його використання в США з 2006 р через високу токсичність, МТБЕ продовжує широко використовуватися в Європі і країнах СНД. За технічними характеристиками МТБЕ має переваги перед етанолом: добре перемішується з бензином, не гігроскопічний, відсутні проблеми з розшаруванням палива. Однак через високу токсичність МТБЕ в Європі поступово замінюється на етанол і ЕТБЕ. При технічному переозброєнні установок з виробництва МТБЕ на випуск ЕТБЕ не потрібно серйозних витрат, але дорожнеча етилового спирту в порівнянні з метанолом заважає масовому переведенню установок на випуск ЕТБЕ.

Останнім часом різко зріс попит на бутаноли як добавки до бензинів. Вони мають переваги в порівнянні з етиловим спиртом (краще змішуються з бензином, менш гігроскопічні), але їх октанове число менше (особливо по дослідницькому методу).

Метанол в силу його високої гігроскопічності і пов'язаних з цим проблем з розшаруванням палива в якості добавки до бензинів практично не використовується.

Принцип дії антидетонаторів полягає в запобіганні вибухового розкладання продуктів передзапалювального окислення палива, що відбувається до початку нормального горіння паливної суміші. Всі зовнішні ознаки детонації добре відомі,

проте причини виникнення та механізм цього явища з'ясовані в повному обсязі [20].

Існує кілька теорій, що пояснюють сутність детонаційного згоряння, але найбільш загально визнаною з них в даний час є так звана перекисна теорія [21]. В процесі окислення граничних вуглеводнів при високій температурі в якості проміжних продуктів виходять органічні гідроперокси. Під дією на вуглеводні високої температури утворюються вільні радикали, які приєднують молекулярний кисень; утворився при цьому ПЕРОКСИДНОГО радикал відриває водень від іншої молекули вуглеводню, утворюються новий радикал і молекула гідропероксиду:

Гідропероксид, будучи хімічно нестійкими, з вибухом розкладаються. Швидкість горіння залежить від складу пального, що входить до фронт полум'я. Температура робочої суміші від обсягу, який прилягає до поршня, до обсягу, який прилягає до фронту полум'я, зростає експоненціально [22]. Зростання температури збільшує швидкість реакцій окиснення, і у фронт полум'я надходять продукти високотемпературних реакцій.

У механізмі реакцій окислення вуглеводнів з реакцією освіти гідропероксидов конкурує реакція розпаду перок- Сідней радикалів. Сучасні кінетичні дані показують, що вже при 250 °С і 1 МПа швидкість розпаду більш ніж в 1000 разів перевищує швидкість утворення гідропероксидов [22]. При високій температурі відношення швидкостей утворення гідропероксидів і розпаду пероксидних радикалів становить близько 10⁻⁴, і у фронт полум'я надходять продукти розпаду пероксидних радикалів - високореакціоноспособние альдегіди в разі вторинних радикалів, що утворюються з парафінів нормальної будови [23]. Це пояснює високу схильність до детонації парафінів нормальної будови і низьку - парафінів изостроения.

Введення в автомобільні бензини оксигенатів підвищує їх детонационную стійкість, так як при збільшенні концентрації кисню в паливі знижується теплота згоряння паливоповітряної суміші, відбувається більш швидке відведення тепла з камери згоряння і в результаті знижується максимальна температура горіння [24]. Це дає можливість збільшити ступінь стиснення паливо-повітряної суміші і тим самим підвищити ККД автомобільного двигуна [25].

Таким чином, представивши основні переваги оксигенатів як добавки до палив

і механізми взаємодії кисневмісних сполук з вуглеводнями бензинів, переходимо до розгляду індивідуальних оксигенатів докладно. Почнемо з алифатичних спиртів, а саме - з наймасовішого з точки зору використання в автомобільних паливах спирту

1.2. Загальна характеристика кисневмісних сполук

1.2.1. Етанол

Біоетанол - це рідке спиртове паливо, яке виробляється з сільськогосподарської продукції, що містить крохмаль та цукор, наприклад, із кукурудзи, зернових або цукрової тростини. На відміну від спирту, з якого виготовляються алкогольні напої, паливний етанол не містить води та виготовляється шляхом скороченої дистиляції (дві ректифікаційні колони, замість п'яти) тому містить ще метанол та сивушні масла, а також бензин, що робить його не придатним для пиття.

Відповідно до Директиви Ради 2003/30 ЄС Європейського парламенту та Ради від 8 травня 2003 року про використання біопалива або іншого відновлювального палива для транспорту: Біоетанол - це спирт етиловий зневоднений, виготовлений з біомаси або спирту етилового-сирцю для використання як біопалива. Він призначений для виготовлення палива моторного сумішевого або добавок на основі біоетанолу - біокомпонентів моторного палива, отриманих шляхом синтезу із застосуванням біоетанолу або змішуванням біоетанолу з органічними сполуками та паливом, одержаним з вуглеводної сировини, в яких вміст біоетанолу відповідає вимогам нормативних документів та які належать до біопалива. За результатами статичних напрацювань підприємств спиртової промисловості та науковців УкрНДІспиртбіопроду, фізико-хімічні показники біоетанолу унормовано до наведених у таблиці 1.

Таблиця 1.1

Якісні показники біоетанолу [1]

Назва показника	Значення для марки біоетанолу	
	Абсолютований	Обводнений

Зовнішній вигляд	Однорідна, прозора рідина від безбарвного до світло-жовтого кольору, без сторонніх домішок	
Об'ємна частка етилового спирту, %, не менше	92,1	
Масова частка води, %, не більше	1,0	7,5
Об'ємна частка метилового спирту, %, не більше	0,5	
Масова концентрація смол, які промиті розчинником, мг/дм ³ біоетанолу (мг/100см ³)	50(5)	
Кислотність (у перерахунку на оцтову кислоту), мг/дм ³ (% мас.), не більше	56 (0,007)	
Показник активності водневих йонів рН, в межах	6,5 – 9,0	
Об'ємна частка бензину (вуглеводнів), %	Від 1,0 до 1,5	
Масова частка сірки, мг/кг, не більше	10	
Масова частка міді, мг/кг, не більше	0,1	
Масова концентрація неорганічних хлоридів, мг/кг, не більше	10	

Вищезгаданим нормативним документом можуть скористатися всі суб'єкти підприємницької діяльності України всіх форм власності, які зайняті виробництвом і контролем якості біоетанолу, після затвердження і реєстрації цього стандарту в установленому порядку [2, 3].

1.2.2. Метилтретбутиловий ефір

Найбільш поширеною кисневмісною добавкою в автомобільні бензини є

метилтретбутиловий ефір (МТБЕ) [26].

Таблиця 1.2

Фізико-хімічні властивості МТБЕ

Брутто-формула	$C_5H_{12}O$	$CH_3OC(CH_3)_3$
Зовнішній вигляд	Безколірна рідина	
Молярна маса, г/моль	88,15	
Густина при 20°C, кг/м ³	746	
Розчинність в органічних речовинах	Хороша	
Розчинність в воді, г/100мл		
	При 10°C	2,6
	При 20°C	4,2
Температура, °C		
	плавлення	-108
	кипіння	55,2
	спалаху	-28
	самозаймання	374
Тиск насичених парів при 20°C, кПа	27,1	
Межа вибуховості, % (об.)	1,65-8,4	
Смертельна доза (орально) LD ₅₀ , г/кг	4	

Даний оксигенат має погану розчинність в воді, низькою густиною і добре змішується з вуглеводами. Він не викликає корозію металів і не впливає на еластомери. Добавка МТБЕ забезпечує більшу повноту згоряння палива і не вимагає змін в конструкції двигуна [17]. Він також істотно підвищує детонаційну стійкість бензинових фракцій, причому найзначніше - прямогонний і каталітичного риформінгу звичайного режиму, а також потужності, економічні та екологічні характеристики двигунів [19]. Добавка МТБЕ дозволяє знизити емісію оксиду вуглецю та вуглеводнів, в тому числі бензолу і бутадієну.

Поряд з перевагами у МТБЕ є і недоліки. Так, в його присутності при згорянні

палива в 2-4 рази збільшуються викиди альдегідів.

За летючості МТБЕ і інші ефіри близькі до легким компонентам бензину, вони повністю змішуються з бензином. Бензини, що містять прості ефіри (МТБЕ, ЕТБЕ і ін.), навіть в присутності води не виявляють фазового поділу в системі. У порівнянні з чистими бензинами суміш бензину з 15% МТБЕ при застосуванні в двигунах внутрішнього згорання дає різке підвищення октанового числа при низьких швидкостях без зміни витрат на бензин і потужності, що розвивається; немає проблеми замерзання пального, відсутня корозія та ін. Температура кипіння МТБЕ дорівнює 55,2 ° С, що дозволяє при його введенні збільшити вміст в бензині низькокиплячої фракції, поліпшити його октанове число і знизити температуру википання 50% -й фракції бензину. Крім того, введення МТБЕ знижує вміст в бензині ароматичних вуглеводнів і тим самим покращує екологічні властивості палива.

МТБЕ добре розчиняється у вуглеводнях і значно меншою мірою в порівнянні зі спиртами вимивається водою, не виділяється з бензинів при низьких температурах [19]. Незважаючи на знижену в порівнянні з бензином теплоту згорання МТБЕ, характеристики потужності двигуна практично не змінюються. Температура холодного запуску двигуна знижується на 8-15 ° С, запобігає обмерзання карбюратора, поліпшуються миючі та інші експлуатаційні властивості бензину.

1.2.3. Метилтретаміловий ефір

Метилтретаміловий ефір (МТАЕ) використовується в якості високооктанового компонента автомобільних бензинів аналогічно метилтретбутиловий ефір. Однак на відміну від МТБЕ МТАЕ має більш низький тиск насичених парів і велику теплоту згорання, що вельми важливо з точки зору експлуатаційних властивостей палива.

За рахунок зв'язаного кисню МТАЕ сприяє зниженню вмісту монооксиду вуглецю в продуктах згорання за рахунок підвищення повноти згорання палива. Як і в разі інших теоретичних ефірів, не рекомендується перевищення кількості МТАЕ в товарному компаундують бензині більше 15% (об.).

Бензинові фракції, які стоять в основному з олефінів С5-С7, придатні для

подальшої етерифікації метанолом. В даний час виробництво МТАЕ реалізовано компаніями ЄС Erdolchemie, British Petroleum, Texaco.

Розрахунки показують, що, використовуючи відповідні олефіни з установки каталітичного крекінгу типу флюїд (ККФ), безпосередньо на НПЗ можна виробляти МТАЕ приблизно в такій же кількості, як і МТБЕ. Хімічна реакція отримання ефіру називається метоксилювання. У реакції беруть участь ізоамілени, мають метил-радикал при подвійному зв'язку, а саме 2-метилбутен-1 і 2-метилбутен-2, а в якості реагенту застосовується метанол. Реакція отримання ефіру протікає в реакторах зі стаціонарним шаром каталізатора - іонообмінної смоли (сульфокатіоніта). Для отримання потрібного фракційного складу сировини, що йде на синтез, застосовується блок попереднього поділу.

Особливістю технології процесу є використання іонітних формованого каталізатора, розробленого ВАТ НДІ «Ярсінтез». Каталізатор поєднує високі кислотно-каталітичні властивості і властивості масообмінних насадки з високими гідродинамічними властивостями, що дозволяє ефективно вирішувати питання конструкції реакторів.

Завдяки оригінальній технології «каталітичної ректифікації» з протитечею реагентів і внутрішнім успішно подолані термодинамічні обмеження, і теплота реакції використовується для безперервного відділення і виведення продуктів. Конверсія фракції С5 може досягати 99-100% залежно від використовуваного обладнання.

На відміну від МТБЕ МТАЕ до теперішнього часу не знайшов такого ж широкого застосування. На ряді НПЗ на обладнанні установок МТБЕ за технологією ВАТ НДІ «Ярсінтез» перейшли на спільне отримання МТБЕ і МТАЕ на базі фракції С5 каталітичного крекінгу. Продукт - високооктановий ефірний компонент (ВЕК) включає поряд з ефірами прореагували вуглеводні С5. При цьому вихід високооктанового компонента зріс з 30-40 тис. Т МТБЕ до 200 тис. Т ВЕК в рік (в залежності від кількості залучених вуглеводнів С5).

1.2.4. Етилтретбутиловий ефір

Етилтретбутиловий ефір (ЕТБЕ) - безбарвна, прозора, рухлива легкозаймиста рідина з ефірним запахом. Практично не розчиняється у воді, але утворює з нею азеотропну суміш. Змішується з багатьма органічними розчинниками, в тому числі з аліфатичними та ароматичними вуглеводнями, етанолом, метанолом, діетиловим ефіром, хлороформом, тетрахлорид вуглецю.

ЕТБЕ є простим ефіром. Його хімічні властивості типові для цього класу з'єднань, але на відміну від багатьох інших простих ефірів він не утворює пероксидних сполук, що значно підвищує безпеку його зберігання і використання. При нагріванні він здатний розпадатися на ізобутилен і етиловий спирт. Швидкість розпаду збільшується в присутності кислотних каталізаторів.

ЕТБЕ володіє високим октановим числом (105 по моторному і 118 по дослідницькому методу). Перевага ЕТБЕ в порівнянні з МТБЕ полягає в тому, що для виготовлення ЕТБЕ, як правило, використовується етанол, що отримується з відновлюваної рослинної сировини (біоетанол). Використання ЕТБЕ в суміші з бензином дозволяє знизити летючість паливної суміші, а також зменшити вміст чадного газу (СО) у вихлопах.

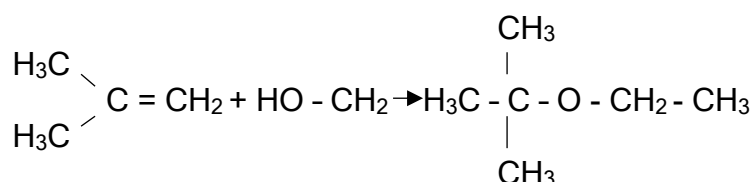
Фізико-хімічні властивості ЕТБЕ наведені нижче:

Таблиця 1.3

Хімічні властивості ЕТБЕ	
Брутто-формула	$C_6H_{14}O$
Зовнішній вигляд	Безколірна рухома рідина
Молярна маса, г/моль	102,2
Густина при 20°C, кг/м ³	742
Температура, °C	
застигання	-97
кипіння	73
спалаху	-19

самозаймання	310
Тиск насичених парів при 20°C, кПа	20,7
Межа вибуховості, % (об.)	1-6
Прихована теплота пароутворення, кДж/моль	32,97

ЕТБЕ отримують в аналогічних умовах і на тому ж обладнанні, що і метилтретбутиловий ефір. Синтез здійснюється з ізобутилена і етилового спирту при температурі нижче 100 ° С і тиску 1-2 МПа в присутності кислотного каталізатора:



Основний напрямок використання етилтретбутилового ефіру - оксигенатів у виробництві моторних бензинів, що підвищує октанове число. ЕТБЕ більш безпечний для навколишнього середовища і двигунів, ніж металлорганіческие, азотсодержащие беззольні антидетонатори або ароматичні вуглеводні, які також використовуються для підвищення октанового числа бензинів.

Даний оксигенатів має погану розчинність в воді, низькою щільністю і добре змішується з вуглеводнями. Він неядовіт, не викликає корозії металів і не впливає на еластомери. Добавка ЕТБЕ забезпечує більшу повноту згоряння палива і не вимагає змін в конструкції двигуна. Він також істотно підвищує детонаційну стійкість бензинових фракцій (причому найзначніше - прямогонний і каталітичного риформінгу звичайного режиму), а також економічні та екологічні характеристики двигунів. Добавка ЕТБЕ дозволяє знизити емісію оксиду вуглецю та вуглеводнів, в тому числі бензолу і бутадієну.

У табл. 1.4 наведені усереднені порівняльні показники впливу ЕТБЕ і МТБЕ на емісію токсичних речовин при згорянні автомобільного палива - ступінь зменшення (мінус) або збільшення (плюс) емісії, % [34].

Вплив оксигенатів на емісію токсичних речовин

Токсичний компонент відпрацьованих газів	ЕТБЕ	МТБЕ
Вуглеводи	-5	-7
Оксид вуглецю	-14	-9
Оксиди азоту	+7	+5
Ацетат альдегід	+254	-1
Фольмардегід	-16	+16
Бутадиєн-1,3	-4	-2
Бензол	-8	-11

Незважаючи на всі переваги оксигенатів, як показують дані таблиці, в їх присутності зростають викиди альдегідів. Однак зазначимо, що в присутності МТБЕ утворюється формальдегід, який має здатність легко проникати в організм людини. Формальдегід офіційно названий канцерогеном. ГДК формальдегіду в атмосферному повітрі 0,003 мг / м³. Міжнародне агентство з дослідження раку, що є частиною Всесвітньої організації охорони здоров'я, визнало, що накопичено достатньо даних, щоб стверджувати, що ця речовина може викликати онкологічні захворювання. При використанні в складі палива ЕТБЕ викиди формальдегіду зменшуються, але спостерігається сильне зростання викидів ацетальдегіду. ГДК ацетальдегіду в атмосферному повітрі значно вище і становить 0,01 мг / м³, причому ЕТБЕ, за даними Всесвітньої організації охорони здоров'я,

Як показано вище, оксигенатів сприяють збільшенню викидів NO_x, тому в багатьох країнах існують більш жорсткі обмеження на застосування ефірів як оксигенатів в бензинах.

На ЕТБЕ є хороший попит в Європі (там переходять з антидетонаційної добавки першого покоління - МТБЕ - на більш технологічну і екологічну - ЕТБЕ) та в ряді азіатських країн. Так, Франція почала впроваджувати ЕТБЕ як присадки до бензину з 1993 р, Іспанія - з 2000 р, Німеччина - з 2004 р

Nippon Oil, найбільша нафтопереробна компанія Японії, завершує реконструкцію установки МТБЕ потужністю 100 тис. Т на рік з метою переведення її на виробництво ЕТБЕ. Рішення Nippon OH пов'язано з планами Нафтової Асоціації Японії (Petroleum Association of Japan), до складу якої входить японська компанія, до 2010 р підвищити споживання ЕТБЕ як присадки до бензину до 170 тис. Т рік. В даний момент обсяг споживання ЕТБЕ як присадки до бензину становить близько 13,7 тис. Т. Нафтова Асоціація Японії закликала нафтопереробні компанії з 2010-2011 рр. запуснути виробництво бензину з ЕТБЕ і довести його частку в сумарних продажах бензину до 20%.

1.2.5. Диізопропілової ефір

Одним з оксигенатів, допущених до виробництва і застосування в Росії, є диізопропілової ефір.

Таблиця 1.5

Фізико-хімічні властивості диізопропілового ефіру [38]:

Брутто-формула	$C_6H_{14}O$
Зовнішній вигляд	Безколірна рухома рідина
Молярна маса, г/моль	102,2
Густина при 20°C, кг/м ³	726
Температура, °C	
плавлення	-86,2
кипіння	73
спалаху	-28
самозаймання	443
Тиск насичених парів при 20°C, кПа	27,5
Межа вибуховості, % (об.)	1,4-7,9

Диізопропілової ефір утворює азеотропну суміш (95,5%) з водою з

температурою кипіння 62,2 ° С. При зберіганні на повітрі утворюються вибухові пероксиди. За фізіологічною дією аналогічний діетилового ефіру, але більш токсичний; його пари незначно подразнюють очі.

Диізопропіловий ефір виробляють за ТУ 38.402-62-133-92. Отримують диізопропіловий ефір з ізопропанола (взаємодією з пропиленом або дегідратацією) і як побічний продукт при виробництві ізопропанола гидратацією пропилену.

Розроблено новий процес отримання діізопропілового ефіру, який може конкурувати з МТБЕ. Сировиною для цього служать пропилен і вода (фірма СЮР, процес Охурго).

В роботі [27] описаний спосіб одночасного отримання діізопропілового ефіру і бензину реакцією вуглеводнів С3 (пропилен, пропан) з водою в присутності катализатора кислотної гидратації і етерифікації (цеоліти ГБМ-б, ЦТ-8, іоніти). В результаті реакції утворюється суміш діізопропілового ефіру, ізопропанола, води, вуглеводнів С3 і вищих олефінів. Суміш діізопропілового ефіру і вуглеводнів використовують в якості палива.

Диізопропіловий ефір застосовують: як розчинник тваринних жирів, рослинних і мінеральних масел, природних і синтетичних смол; для депарафінізації мастильних масел; як екстрагент, наприклад для відділення урану від продуктів його поділу, виділення оцтової кислоти з водних розчинів; як компонент складів для видалення старих лакофарбових покриттів; як оксигенату в моторному паливі. Випробування, проведені при додаванні 10% діізопропілового ефіру в бензин АІ-93, показали практично ідеальний розподіл ефіру по фракціям. Встановлено, що диізопропіловий ефір менш агресивний до гума в порівнянні з МТБЕ. На базі діізопропілового ефіру по ТУ 38.401-58-258-99 розроблена високооктанова кисневмісна добавка до бензинів [18], яка підвищує їх детонаційну стійкість і м'які властивості.

Через високу токсичність і собівартості виробництва диізопропіловий ефір в даний час в якості антидетонаційної добавки до бензину не отримав широкого розповсюдження.

1.3. Перспективи МТБЕ як компоненту моторного палива

До недавнього часу тенденції зростання виробництва МТБЕ в усьому світі зберігалися, але в останні роки зростання виробництва припинився, і навіть розглядається питання про заборону використання МТБЕ як компонента моторного палива. Вперше проблеми виникли в штаті Каліфорнія, який є найбільшим ринком бензину в США. Сьогодні він різко підвищив використання етанолу в бензині, повністю замінивши їм МТБЕ. Крім того, проблеми з очищенням від витоків бензину з домішкою МТБЕ, вкрай ускладнюють забезпечення населення якісною питною водою, були зареєстровані в 28 штатах. У 2003-2004 рр. в 17 штатах США були прийняті перші рішення про заборону продажу бензину з цією добавкою.

МТБЕ, будучи ефіром, розчиняється в воді і легко піддається виявленню по запаху і смаку навіть в дуже малих концентраціях. Пороги запаху МТБЕ, ЕТБЕ і МТАЕ, розчинених у воді, представлені в табл. 1.6.

Таблиця 1.6

Поріг запаху паливних оксигенатів, розчинених у воді

Оксигенат	Поріг запаху, мкг/л	
	розпізнається	визначається
МТБЕ	193	95
ЕТБЕ	106	49
МТАЕ	443	194

Проби, взяті з декількох джерел питного водопостачання в Каліфорнії, підтверджують присутність МТБЕ в концентраціях нижче порогових для смаку і запаху. У деяких наукових дослідженнях (зокрема, в дослідженні Каліфорнійського університету) опоненти МТБЕ висловлюють припущення про можливе канцерогенний вплив цього оксигенату на людину. Однак ще в жовтні 1998 р Міжнародне агентство з дослідження раку (IARQ при Всесвітній організації охорони здоров'я (ВООЗ) не класифікується МТБЕ як канцероген. Асоціація виробників

оксигенізованих палив (Oxygenated Fuels Association - Про FA) оскаржує висновки Каліфорнійського університету. Джерелами попадання МТБЕ в ґрунтові води є підземні резервуари для зберігання бензину. В результаті витоків з цих резервуарів МТБЕ потрапляє в водозабірні свердловини.

На одному з споруд для очищення стічних вод був виявлений живий організм - мікроб, який, за влучним висловом OFA, є «багатообіцяючим» за результатами лабораторних досліджень. Цей мікроб розкладає МТБЕ, перетворюючи його в CO₂ і воду. Пожирає МТБЕ мікроб був культивований з природного мікробіального консорціуму. Таким чином, на думку OFA, «новий мікроб став засобом захисту від негерметичних підземних резервуарів» - основного джерела забруднення ґрунтових вод МТБЕ.

З 2006 р застосування МТБЕ заборонено в США на федеральному рівні в зв'язку з проблемою забруднення ґрунтових вод. У країнах Євросоюзу застосування МТБЕ в автомобільних бензинах поступово скорочується.

Незважаючи на те що частка МТБЕ в сукупному використанні в Європі знижується, цей вид високооктанових добавок залишається в даний час найбільш поширеним. Найбільші потужності з його виробництва розташовані в Голландії, Німеччині, Великобританії. На ці три країни припадає більше половини сукупних європейських потужностей з виробництва МТБЕ. Великі потужності знаходяться також в Бельгії, Румунії та Італії. На рис. 1.2 представлена структура розподілу потужностей з виробництва МТБЕ в Європі.

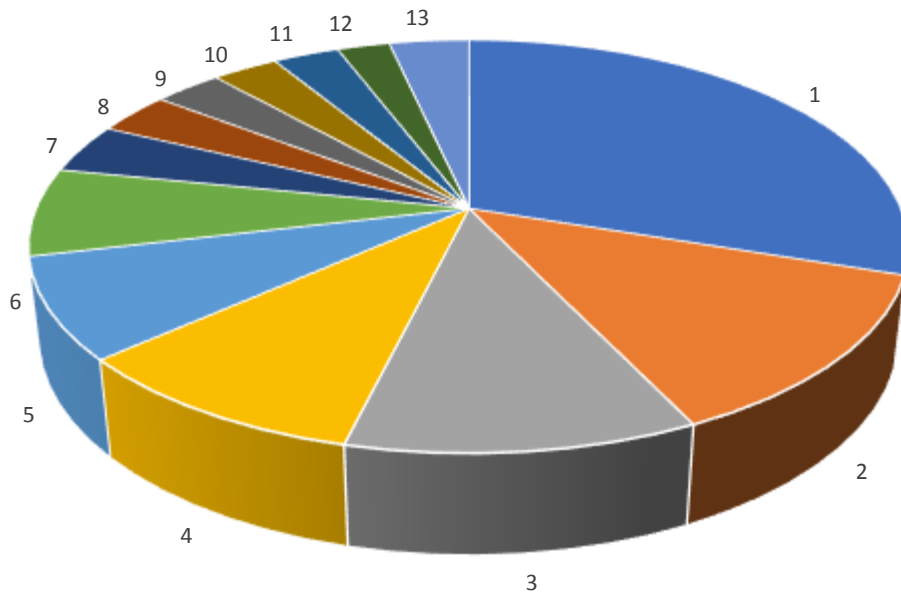


Рис. 1.2. Структура розподілу потужностей з виробництва МТБЕ в Європі
[джерело: European Fuel Oxygenates Association (EFOA)]:

1 - Голландія (30,1%); 2 - Німеччина (12,8%); 3 - Великобританія (10,9%); 4 - Бельгія (9,6%); 5 - Румунія (7,9%); 6 - Італія (6,9%); 7 - Греція (3,9%); 8 - Чехія (3,3%); 9 - Угорщина (3,0%); 10 - Болгарія (2,9%); 11 - Литва (2,9%); 12 - Австрія (2,3%); 13 - інші країни (3,5%)

До переліку схвалених УООС кисневмісних компонентів включені МТАЕ, ЕТБЕ і ТБС. Жоден з них не проводиться в достатніх обсягах, щоб замінити МТБЕ. Для збільшення їх поставок необхідні інвестиції. Потужності з виробництва МТБЕ в Європі (включаючи Республіку Білорусь і Україну) в даний час складають майже 2,8 млн т, однак нові потужності не вводяться, а завантаження наявних знижується, що багато в чому пов'язане зі зростанням використання ЕТБЕ.

Висновки до розділу

Сьогодні у всіх розвинених країнах оксигенатів розглядаються як основна альтернатива металоорганічного антидетонатора та високооктанових ароматичним компонентів бензинів. На практиці використовують: метанол, етанол,

метилтретбутиловий ефір (МТБЕ), етилтретбутиловий ефір (ЕТБЕ), метилтретаміловий ефір (МТАЕ), етилтретаміловий ефір (ЕТАЕ), діізопропіловий ефір (ДІПЕ) і ін. Введення оксигенатів до складу моторних палив дозволяє вирішити принаймні дві основні задачі:

- поліпшити експлуатаційні властивості нафтових палив, в першу чергу підвищити їх детонаційну стійкість, так як збільшення концентрації кисню в паливі знижує теплоту згоряння паливоповітряної суміші, відбувається більш швидке відведення тепла з камери згоряння, і в результаті знижується максимальна температура горіння;

- скоротити витрату нафти на виробництво моторних палив. Заміщення вуглеводнів на оксигенатів дозволяє заощадити приблизно полуторний-подвійний обсяг нафти, так як на виробництво 1 т моторного палива витрачається від 1,5 до 2 т нафти (в залежності від глибини переробки).

Крім того, оксигенатів знижують вміст токсичних речовин у відпрацьованих газах, збільшуючи повноту згоряння палив. Наприклад, введення з оксигенатів 2% кисню в склад палива знижує вміст у відпрацьованих газах монооксиду вуглецю (чадного газу) і незгорілих вуглеводнів на 7-10%, покращуючи таким чином екологічні властивості моторних палив.

РОЗДІЛ 2.

СТАБІЛЬНІСТЬ ПАЛИВ ІЗ ВМІСТОМ ОКСИГЕНАТІВ

Під стабільністю розуміють стійкість палив до збереження своїх фізико-хімічних властивостей під час транспортування, зберігання, вплив ізовнішніх чинників. Стабільність поділяється на фізичну, хімічну, термоокиснювальну та біологічну (рис. 2.11). Велика кількість палив, як відомо, втрачається внаслідок випаровування під час транспортування, перекачування та зберігання.



Рис. 2.1. Стабільність палив

Хімічна стабільність – це здатність палива зберігати свій хімічний склад і властивості під час зберігання, транспортування й використання. Термоокиснювальна стабільність – стандартизований показник якості авіаційного палива, що характеризує його здатність зберігати свої властивості під дією високих температур в умовах паливної системи ПС. Цей показник регламентується відповідними стандартами, що встановлюють вимоги до рівня якості палив для ПРД.

Тривале зберігання палива призводить до утворення смол і осадів, що пояснюється окисненням рідини, що протікає на поверхні, тобто на межі паливо – повітря, а також окиснення палива через розчинений у паливі кисень. Візуальними ефектами цього процесу є поступова зміна свого кольору через накопичення смолистих речовин, що спочатку розчинені в середовищі нафтопродуктів, а потім випадають з них у вигляді осаду на дно резервуарів. Утворення смолистих речовин і осадів – складний фізико-хімічний процес, що залежить від хімічного складу нафтопродуктів, наявності води й механічних домішок, а також від зовнішніх умов: температури, часу зберігання, співвідношення рідкої й парової фаз, контакту з металами. Окиснення вуглеводнів відбувається за вільно-радикальним(ланцюговим) механізмом.

2.1. Зміна якості нафтопродуктів при обводненні

Вода істотно погіршує якість нафтопродуктів. Ступінь погіршення експлуатаційних властивостей залежить від агрегатного стану води в паливах і маслах. У присутності води погіршуються низькотемпературні властивості нафтопродуктів: підвищуються в'язкість, температура помутніння і кристалізації, що знижує прокачуваність і фільтрованість палив і олив при негативних температурах. Вода погіршує процеси розпилювання, випаровування і горіння палив в двигунах, знижує теплоту згоряння палива і ККД двигунів і установок. У присутності води значно посилюються процеси корозії в нафтопродуктах, збільшується також схильність до нагромадження забруднень, оскільки «збірна» роль води добре відома. Вода істотно зменшує змащувальні властивості палив і олив.

На судах морського флоту і в залізничному транспорті обводненість нафтопродуктів приводить до зменшення вантажопідйомності транспортних засобів. Дальність плавання суден зменшується. Відомі випадки розриву міждонних цистерн в судах при розігріві обводнених мазутів через бурхливе закіпання. У металургії при застосуванні обводнених рідких палив зменшується обсяг сталі, збільшується час плавки і в металах виникають тріщини.

Розглянемо більш докладно вплив води на зміну якості нафтопродуктів.

Низькотемпературні властивості. Температури помутніння і кристалізації. При зниженні температури при інших рівних умовах розчинена вода випадає з нафтопродуктів у вигляді мікрокрапель. Якщо температура палива нижче 0°C , то краплі замерзають в кристали льоду. Заслуговують на увагу експериментальні дані по визначенню температур помутніння і кристалізації сухих і обводнених палив і вуглеводнів. Сухі вуглеводні і палива були отримані обробкою алюмогідридом літію.

З наведених даних видно, що сухі вуглеводні і палива мають більш низькі температури замерзання і початку кристалізації, які практично збігаються. У присутності води відмінність між температурами початку кристалізації і замерзання стає помітним і досягає у алканів і цикланів $0,8^{\circ}\text{C}$, у ароматичних вуглеводнів - 6°C . У паливах ТС-1 і Т-1 ця різниця становить відповідно $1,1$ і $2,5^{\circ}\text{C}$. Таким чином, зі збільшенням вмісту води різниця між температурами початку кристалізації і замерзання зростає, що добре видно на прикладі ароматичних вуглеводнів, имеюч їх високу гігроскопічність.

Температура помутніння в сухих вуглеводнях не помічено. Не помічена вона і у вологих цикланів і алканах. Температура помутніння чітко виявляється в ароматичних вуглеводнях. Різниця між температурами помутніння і початку кристалізації ароматичних вуглеводнів досягає 50°C , у вологих паливах $10 - 20^{\circ}\text{C}$. Температура помутніння в сухих паливах набагато нижче, що пояснюється наявністю високоплавких вуглеводнів, в основному алканів.

На рис. 2.3. зображені криві, які характеризують залежність граничної розчинності компонентів від температури суміші. Область складу над кривими відповідає гомо фазним сумішам, а під ними – гетерофазним. Із рис. 2.3. видно, що для збереження гомогенності суміші при температурі мінус 25°C , склад води в паливі не повинен перевищувати: $0,15\%$ для бензину з 5% етанолу (крива 1); $0,25\%$ – для бензину з 8% етанолу (крива 2); $0,3\%$ – для бензину з 10% етанолу (крива 3) і $0,35\%$ – для бензину з $11,4\%$ етанолу (крива 4). Із представлених експериментальних даних випливає, що при постійній концентрації води (лінія А–В, рис. 2.3.а) температура помутніння знижується зі збільшенням концентрації спирту в паливі (рис. 2.3.б)

Фільтрованість. Присутність води в нафтопродуктах значно погіршує їх фільтрованість при низьких температурах, що пояснюється забиванням фільтрів кристалами льоду.

Серед вологих вуглеводнів незалежно від температури найгірше фільтруються ароматичні, найкраще - алка-цикланові, що пояснюється більшою гігроскопічністю ароматичних вуглеводнів. Зі збільшенням змісту ароматичних вуглеводнів фільтрованість палив зменшується. Сухі вуглеводні мають набагато кращу фільтрованість, при цьому відмінність в фільтрованості між вуглеводнями істотно зменшується. Всі вуглеводні в сухому стані фільтруються практично однаково при температурах вище температури початку кристалізації.

Сухі палива здатні добре фільтруватися навіть при глибокому охолодженні, що пов'язано з їх здатністю до переохолодження, яке може досягати 20°C . Проте в присутності навіть невеликої кількості води фільтрованість палив погіршується. Це, мабуть, слід пояснити тим, що кристали льоду утворюють кристали вуглеводнів. Наприклад, в паливі ТС-1, що містить при $+20^{\circ}\text{C}$ 0,01% води, при -30°C фільтрованість за 35 хв погіршується на 20%. При витраті палива в умовах досвіду, навіть якщо б вимерзла вся вода, на фільтрі накопичилося б 0,25 г льоду. Цієї кількості льоду недостатньо, щоб знизити пропускну здатність фільтра на 50%. Таким чином, цілком очевидно, що випадають кристали льоду в паливі при охолодженні ініціюють утворення кристалів високоплавких вуглеводнів (н-алканових і бициклических), які забивають фільтр.

Можна стверджувати, що граничний вміст води, що визначає нормальну фільтрованість палива, має зменшуватися з підвищенням вмісту в ньому високоплавких вуглеводнів.

В умовах експлуатації нафтопродукти, що містять розчинену воду, будуть фільтруватися при низьких температурах складно. Зі зниженням температури і збільшенням кількості води фільтри перекачувальних, заправних і інших технічних засобів буду інтенсивно забиватися виділяється твердою фазою, що складається переважно з кристалів льоду.

В'язкість. У присутності води в'язкість нафтопродуктів збільшується, особливо в області негативних температур. Збільшення в'язкості пояснюється утворенням кристалів льоду, які ускладнюють рух рідини в трубках віскозиметра. Зі збільшенням діаметра трубопроводів вплив кристалів льоду на в'язкість зменшується, хоча цей вплив і залишається досить помітним.

У практиці застосування нафтопродуктів часто зустрічаються випадки, коли вода знаходиться в тонкодисперсному емульгованому стані. Особливо це характерно для мазутів. В'язкість мазутів буде вищою, ніж вихідних, необводнених. Така емульсія, аналогічно парафіністій мазуту, починає рухатися тільки після додання напору, достатнього для подолання початкового опору зрушенню.

Гідравлічні втрати в трубопроводах. Прокачуваність нафтопродуктів трубопроводами залежить від їх в'язкості.

Перекачування обводнених високов'язких нафтопродуктів призводить до великих гідравлічних втрат, що тягне за собою зменшення продуктивності насосів. Гідравлічні втрати вологих палив завжди вище, ніж сухих. Ця різниця зростає зі збільшенням в'язкості нафтопродуктів і досягає максимуму при перекачуванні мазутів і мастил. У реальних умовах експлуатації перекачування обводнених нафтопродуктів завжди невигідна: крім зменшення продуктивності насосів при низьких температурах завжди можуть виникнути ситуації, коли подача нафтопродуктів припиниться зовсім.

Несприятливі умови створюються при транспортуванні залізничним транспортом в умовах низьких температур, коли температура вологих нафтопродуктів (особливо, якщо вода знаходиться у вигляді другого шару на дні цистерни) нижче 0°C. У разі замерзання води в другому шарі нижній злив нафтопродуктів стає неможливим. Замерзла вода в залізничних цистернах заподіює і інші експлуатаційні неприємності.

Вплив води на енергетичні властивості і процеси горіння палив. Розчинена в паливах вода практичного впливу на процеси горіння не робить, що пояснюється її малою кількістю (0,002-0,02%). Навіть при вмісті води 0,02% (величина майже максимальна) на кожну тонну палива припадає лише 200 г води. Вплив цієї кількості

на процеси горіння і енергетичні властивості настільки незначно, що їм можна знехтувати.

Набагато більший вплив на процеси горіння і теплоту згорання палив надає емульсійна вода. Присутність її в вигляді скупчень неминуче викличе переривання процесу подачі палива в камери згорання, коли суміш води і палива проходить через форсунки. Неприємні явища припинення подачі палива і зриву полум'я посилюються, якщо вода при цьому перетворюється в пар всередині форсунки. Перерва подачі палива стає тривалим, коли утворюється багато пари, що проходить через форсунку. Тому окремі скупчення води в паливах завжди призводять до тривалих перерв подачі палива, загасання і зриву полум'я, до спалахів і бавовни. Особливо небезпечні перерви подачі палива в літальних апаратах, в яких ці перерви можуть привести до аварійних ситуацій.

Встановити точну межу впливу розмірів скупчень і діаметра крапель на роботу форсунок і процеси горіння не представляється можливим, оскільки це залежить від конкретного типу двигуна, організації та режиму робочого процесу, зовнішніх факторів і ін. Однак при однаковому стані води в паливах найбільша небезпека порушення нормального процесу горіння буде проявлятися в дизельних і реактивних двигунах.

При спалюванні мазутів небезпека порушення режиму горіння менше. Спалювання мазуту з краплями води до 160 мкм не викликало порушення нормальної роботи. Наявність вологи в мазуті знижує продуктивність форсунок по теплу, хоча по масі розпорошується палива їх продуктивність не змінюється. Зі збільшенням дисперсності крапель вміст води, при якому вдається надійно спалити мазут, збільшується. Так, дослідженнями встановлено, що при наявності в мазуті крапель 0,8-3 мм в зоні горіння відбувається їх перетворення на пару, яка розриває в'язкі краплі мазуту на частини пр і меншій температурі. Таким чином, наявність емульсії води в мазуті призводить до інтенсивного розпаду крапель і більш тонкому дробленню. Однак більші краплі можуть погіршувати процеси горіння мазуту. Цілком логічним стає твердження, що в різних умовах більшого значення можуть набувати ті

чи інші чинники і в одних випадках вода може погіршувати, а в інших - покращувати процеси горіння.

Вода, що знаходиться в нафтопродуктах в емульгованому стані, знижує теплоту згоряння палив.

Утворення забруднень. У всіх забрудненнях, виділених з нафтопродуктів і висушених при звичайних температурах, вода міститься у зв'язаному стані. Вода зі складу забруднень видаляється частково при нагріванні вище 100 °С, повне видалення води з забруднень досягається тільки при температурі вище 250 – 300 °С. Рентгеноструктурні і ІК-спектроскопічні дослідження виділених забруднень дозволили встановити, що віддаляється при 110 – 130 °С вода пов'язана структурно в с залишити забруднень. Вода, що видаляється при 250 – 300 °С входить в комплексні сполуки забруднень, наприклад гідратованих солі різних металів. Це свідчить про великий поверхневої активності води.

Структурна вода може знаходитися в порах частинок опадів і забруднень у вигляд капілярної, плівкової, у порах пов'язаної і порах незв'язаної вологи. Плівкова вода утримується на поверхні частинок залишковими молекулярними силами і схильна до переміщення з місць з більшою товщиною плівки в місць а з меншою товщиною. Капілярна волога виявляється у вузьких щілинах (капілярах) всередині частинок забруднень. Пов'язана волога в порах знаходиться поблизу точок дотику твердих часток, і її переміщення залежить від співвідношення капілярних сил. Пов'язана вода знаходиться в просторі між твердими частинками, і її міграція залежить також від дії капілярних сил.

Внаслідок високої поверхневої активності вода збирає в вуглеводневому середовищі дрібні частинки забруднень в великі скупчення. До кулястої поверхні краплі притягуються частинки забруднень, які проникають всередину і утворюють велику частку. Частка води і забруднення міцно пов'язані силами міжмолекулярної взаємодії.

Частинки води і забруднень концентруються зазвичай в відстої залізничних цистерн, танкерів, резервуарів. Особливо інтенсивно накопичення забруднення в присутності морської води, що містить значну кількість мінеральних солей. У відстої

виявляються краплі емульгованої води і досить великі агрегати твердих частинок опадів і забруднень, укрупнення яких обумовлено взаємодією з водою. З викладеного випливає, що вода є одним з найбільш активних речовин, які здатні до коагуляції і укрупнення частинок твердої фази в вуглеводневому середовищі палив і олів.

Вплив води на діелектричні втрати в ізоляційних мастилах. Вода істотно погіршує експлуатаційні якості ізоляційних масел, зокрема їх діелектричні властивості. Однак слід зазначити, що діелектричні властивості масел погіршуються тільки в присутності емульгованої води. Розчинена вода не впливає на тангенс кута діелектричних втрат. Емульгована вода підвищує $\text{tg } \delta$ за рахунок збільшення електрофоретичної провідності. У міру переходу емульгованої води в розчинену і її випаровування тангенс кута діелектричних втрат зменшується, поки не досягне мінімуму. Існує граничний вміст води, після якого тангенс кута діелектричних втрат сильно зростає.

Незмінність діелектричних властивостей масел в присутності розчиненої води пояснюється тим, що вода в оліях знаходиться в молекулярному стані і при впливі поля не береться електролітів. При присутності в маслі полярних речовин разом з водою діелектричні втрати зростають внаслідок утворення асоціатів води і полярних речовин. Найбільший вплив надають солі карбонових кислот.

Виникнення емульсійної води в ізоляційних маслах, наприклад при раптовому похолоданні, небезпечно тим, що в критичній ситуації може виникнути пробій в електромережах або трансформаторах.

Технології зневоднення етанолу

Основним джерелом появи води в спиртовому паливі є сам етанол, який вже спочатку містить деяку її кількість. Тому найбільш ефективним методом зменшення кількості води в паливі є зневоднення самого етанолу. Головна проблема зневоднення – утворення азеотропа етилового спирту з 4 об. % води, яку вже не можна видалити простою перегонкою.

Всі методи отримання абсолютного спирту можна розділити на кілька типів:

- 1) методи зв'язування води твердими водозв'язуючими матеріалами на холод;

- 2) методи, засновані на явищах азеотропізма;
- 3) із застосуванням рідких водоозв'язуючих речовин;
- 4) із застосуванням розчинів солей, що зміщують азеотропну точку (сольове абсолютування);
- 5) абсолютування під вакуумом.
- б) використання явища дифузії парів через пористі перегородки;

Зневоднення спирту за допомогою твердих водовбираючих речовин використовувалося в промислових масштабах. Серед твердих поглиначів найбільш відомий оксид кальцію. В літературі зустрічається дві думки: можливість видалення за допомогою оксиду кальція великих кількостей води і дозневоднення при вмісті води в соті частки відсотка. Однак широкого застосування цей спосіб не отримав.

При зневодненні рідкими водопоглиначами використовувався в основному гліцерин. Застосовуючи чистий гліцерин [23], отримують спирт фортецею 99,2 об.%. Застосовуючи гліцеринові розчини зневоднених солей (CaCl_2 , K_2CO_3), отримують спирт фортецею 99,9 – 100 об.% Однак і цей метод [24], як і метод зневоднення, заснований на різній швидкості дифузії парів спирту і води через мембрани, і метод перегонки під вакуумом, не набув поширення.

Найбільше промислове значення має зневоднення азеотропним методом. Перспективний також і метод абсолютування за допомогою солевих ректифікацій [25], розроблений Л. Л. Добросердовим [26].

Однак все це різноманіття підходів не пропонує оптимального методу - ефективного, дешевого, нетоксичного і який застосовується в великому діапазоні вмісту вологи і пристосований до вимог промисловості. Тому важливо було запропонувати інший, оптимальний метод.

Зневоднення етанолу цеолітами в стаціонарному режимі. Сутність цього методу полягає в адсорбції води цеоліту типу NaX 3E. Ці цеоліти застосовуються для зневоднення в якості молекулярних сит, тобто механізм видалення вологи включає в себе не тільки адсорбцію молекули води на активному центрі цеоліту, але і фільтрування через пори такого розміру, який допускає проникнення тільки молекул води, відділяючи їх від спирту.

Ємність цеолітів по воді становить 18% (мас.). Потрібно було отримати спирт з різним вмістом води: 3.3, 3.0, 2.7, 2.5, 2.0% (об.) води. Для кожної проби (по 50 мл) розрахунковим методом було визначено кількість цеолітів, яке необхідне для отримання спирту з заданим вмістом води. Приготування зразків проводилося таким чином: до 50 мл етилового спирту додавали розраховану кількість цеолітів, після чого герметично закриті проби витримувалися протягом 24 год [27]. Потім спирт відокремлювали від насичених водою цеолітів і направляли на аналіз залишкового вмісту вологи. Втрати спирту становили 2-4% (об.).

З наведених даних видно, що зневоднення спирту цеолітами в стаціонарному режимі для отримання спирту заданої «Чистоти» є ефективним методом, застосовуваним в широкому діапазоні вологовмісту, причому наступна регенерація цеолітів проколюванням дозволяє не витратити реагенти. Цей метод можна вважати комбінованим, так як він включає два процеси: адсорбцію молекул води на активних центрах цеолітів і фізичну фільтрацію через мікропори розміром 3Е (розмір молекули води 3Е, а етанолу – 4Е). Однак застосування цього методу в промисловості недоцільно, так як процес періодичний і дуже тривалий (цикл складається з одної доби). Це обумовлено малими швидкостями дифузії води до зовнішньої поверхні цеолітів. У стаціонарних умовах рушійною силою зовнішньої дифузії є лише тепловий рух молекул води, рівномірно розподілених у всьому об'ємі спирту, яке при кімнатній температурі невелике.

Якщо розглядати безперервну адсорбцію в рідкій фазі, то можна стверджувати, що вона характеризується хорошою швидкістю. При цьому лімітуючою стадією в кінетиці процесу буде швидкість внутрішньої дифузії, невелика через малі розміри пір, які зрівнюються за розмірами з молекулами речовин. Тому такий метод малоефективний при невеликих розмірах апаратів. Крім того, ресурс цеолітів в безперервному рідкофазному процесі буде використовуватися в повному обсязі, так як «проскакування» настане раніше, ніж молекули води досягнуть глибоких активних центрів цеоліту.

2.2. Летючість і тиск насичених парів спиртобензинових палив

Перш ніж потрапити в циліндр двигуна, рідкий бензин проходить через паливний інжектор або карбюратор, розпорошується і перетворюється на пару. Дуже важливо враховувати здатність палива до випаровування. Здатність палива до випаровування або переходу з рідкого стану в газоподібний називається летючість.

Ознаками низької випаровуваності є поганий запуск холодного двигуна, слабкий його прогрів, погана керованість автомобілем в прохолодну погоду і нерівномірна подача палива. У разі високої випаровуваності найбільш легка частина палива переходить в газоподібний стан, що може привести до зменшення подачі палива і викликати утворення парових пробок, втрату потужності, жорстку роботу або «перекидання» двигуна, зменшення пробігу і збільшення летючих викидів вуглеводнів, що обумовлюють перевантаження бачка для випарів .

Перед нафтопереробними заводами варто сезонна завдання випускати палива з відповідним тиском насичених парів для літнього та зимового періодів. Кількісною характеристикою летючості палива є тест на тиск парів, який проводять на зразку палива. Він називається «тестом на визначення тиску насичених парів за Рейдом».

Тиск насичених парів є одним з найважливіших експлуатаційних властивостей автомобільних палив, що відповідає за його пускові якості. Добавка етилового спирту до бензину змінює тиск насичених парів сумішевого палива. Незважаючи на те що чистий спирт має тиском насичених парів нижче, ніж середній бензин, при їх Компаундування цей показник зростає [16].

Для дослідження були складені композиції з різним вмістом етилового спирту - від 5 до 50% (об.) - в суміші з легкої прямогонной бензинової фракцією.

Використання спиртів (метилового і етилового) у сумішевих бензинах при високих температурах навколишнього середовища призводить до значного зростання тиску насичених парів, а потім до утворення парових пробок в бензопровід автомобіля. При додаванні спирту в кількості до 6% (об.) Тиск насичених парів композиції різко зростає, а з подальшим збільшенням концентрації спирту в бензині цей показник поступово падає.

Таке аномальне поведіння палива пов'язано з тим, що при Компаундування спирту з вуглеводнями утворюється азеотроп, що володіє більш високим тиском насичених парів (ТНП), ніж обидва компонента, його утворюють.

2.3. Загальні принципи хімічної стабілізації

Хімічні зміни в паливах можна запобігти повною ізоляцією їх від контакту з повітрям, проте це не завжди можливо. Відомі випадки успішного зберігання палив під шаром димових газів, а також насичення палив азотом і подальшої їх подачі в паливну систему під тиском цього газу. Однак при масовому використанні вуглеводневих палив не вдається уникнути їх контакту з повітрям. Крім того, палива можна хімічно стабілізувати - видалити з них невелика кількість найбільш активних компонентів, для чого можна застосовувати різні способи: очищати палива сірчаною кислотою або глинами для вилучення найбільш реакційноздатних ненасичених вуглеводнів; гідроочищення і іншими способами видаляти або руйнувати меркаптани в сірчистих бензинах, реактивних і дизельних паливах; очищувати сірчаною кислотою або адсорбентами реактивні і дизельні палива від смолистих з'єднань і т.д. В результаті вихідна хімічна стабільність палив значно підвищується.

Компоненти палив, які легко окислюються, можуть служити як ініціаторами, так і інгібіторами окислення. Тому при очищенні вуглеводні палив можуть позбутися своєї природної захисту, в результаті чого атаці перекисних радикалів піддаються наступні по окисленні групи з'єднань. Їх в паливі вже набагато більше, - отже, в окисні перетворення втягується значна частина палива. З цієї точки зору найкращим способом хімічної стабілізації повинно бути поєднання очищення і пригнічення. Видаливши очищенням малостабільні компоненти (ініціатори - природні інгібітори), в паливо необхідно ввести ефективний інгібітор - присадку. Однак з економічних міркувань часто вибирають якийсь один спосіб: або очищення, або інгібування. Найбільш міцно, особливо за кордоном, в практику ввійшло інгібування палив.

Як присадок використовують речовини, що уповільнюють основні хімічні реакції в паливах, перш за все реакції окислення, тому головним чином застосовують інгібітори окислення (антиокислювальні присадки). Того ж можна

досягти, і сповільнюючи процеси, які наступні за окисненням або супроводжують йому, - корозію металів, їх каталітичний вплив, коагуляцію продуктів окислення і інші, для чого в палива додають протикорозійні присадки, деактиватори металу, диспергент.

Всі ці присадки не змінюють напрямки хімічних реакцій в паливах, а тільки сповільнюють їх, причому підсумовування властивостей присадок з властивостями палив не відбувається. Як правило, досить дуже невеликих концентрацій присадок в паливі, щоб різко знизити швидкість його окислення і наступних процесів. Тип присадки і її концентрацію необхідно підбирати в залежності від складу палива і умов його окислення. При концентрації, що значно відрізняється від оптимальної, ефективність присадки може знизитися або навіть стати негативною.

Дія стабілізуючих присадок полягає в попередженні розвитку ланцюгових реакцій. Однак вони можуть взаємодіяти стехіометрично з активними домішками, наприклад слідами металу, н таким чином гальмувати реакцію (деактиватори металів), грати роль пептизаторів колоїдної системи, запобігаючи випадання нерозчинних продуктів, ізолювати поверхню металу за допомогою молекулярного бар'єру, нейтралізувати кислі продукти, які взаємодіють з металом, і т.д.

У світовій практиці найбільш широко поширене інгібування легких палив - авіаційних і автомобільних бензинів (різними антиокислювачами, деактиватора металів і інгібіторами корозії). Набагато важче пригнічувати високомолекулярні палива, в окислювальних зміни яких значну роль відіграють смолисті речовини і поліциклічні вуглеводні. В цьому випадку одні інгібітори окислення (антиокислювачі) не можуть виконати завдання хімічної стабілізації і в паливо необхідно додавати спеціальні присадки – стабілізатори.

Антиокислювачі, сповільнюючи утворення агресивних продуктів, пригнічують і процеси корозії, але не завжди в достатній мірі, особливо в присутності вологи або при високих температурах. Тоді необхідно додавати інші сполуки, але вони, як правило, мають погані антиокислювальні властивості.

Присадки з різним механізмом дії (антиокислювач і деактиватор металу, антиокислювач і диспергент і ін.) Можуть взаємно доповнювати один одного, що

збільшує сумарний ефект. При спільному їх введенні іноді спостерігається синергізм, т. Е. Суміш речовин дає більший ефект, ніж за правилом адитивності. У цьому явищі закладений величезний резерв використання присадок при мінімальному їх зміст в паливі.

З нашої точки зору, спільне застосування присадок різного типу і призначення, навіть якщо воно не супроводжується синергетичним ефектом, найбільш доцільно. На ньому повинна бути заснована хімічна стабілізація палив з урахуванням сучасних умов застосування. Взагалі для палив, так само як і для моторних масел, необхідна складна і різноманітна захист. Однак при введенні в природний продукт значних кількостей, хоча і споріднених, але все ж сторонніх йому хімічних сполук поряд із захистом палива можуть погіршитися його первинні властивості.

Тому присадки повинні володіти високою ефективністю при малій концентрації, добре розчинятися в паливі або його компонентах, які не погіршувати його властивостей, встановлених стандартом, і не викликати додаткових експлуатаційних труднощів. Крім того, присадки повинні бути дешевими і доступними.

Хімічна стабілізація бензинів

Основні хімічні зміни, що відбуваються в бензинах, виражаються в розпаді тетраетилсвинцю з утворенням нерозчинних опадів (етиловий спирт) і окисної полімеризації ненасичених вуглеводнів з утворенням смол, відкладаються у всмоктувальній системі двигуна. Крім того, як наслідок окислення сірчистих сполук і вуглеводнів, відбувається корозія металів ємностей і апаратури, а також погіршуються антидетонаційні властивості бензинів.

Різні способи очищення. Для стабілізації бензинів в деяких випадках користуються методами сірчаноокислотного очищення; поширена раніше обробка бензину адсорбентами в паровій фазі зараз не застосовується, як неекономічна [1]. Але широке поширення отримав новий, більш досконалий спосіб видалення з бензинів малостабільних складових - гідроочищення. Цей процес здійснюється контактуванням палива в паровій або рідкій фазі з воднем над металлсульфідними (або окисними) каталізаторами - кобальтнікельмолібденовим або вольфрамніке-лівим. При

гідроочистки активні сірчані з'єднання повністю перетворюються в сірководень, азотисті - в аміак або аміни, перекисні сполуки відновлюються, діолефіни частково насичуються воднем. В результаті хімічна стабільність бензину значно підвищується. Існує кілька промислових методів гідроочищення - 1. inifmg, autofining, Thricke phase hydrogenation, в яких небажані продукти гідроочищення видаляються з бензинів при промиванні їх лугом або розведеною кислотою. Кислотна промивка особливо рекомендується для видалення малих домішок азотистих сполук (кілька сотих відсотка), різко погіршують стабільність палива [2]. Існує також більш глибоке гідроочищення бензинів, яка полягає в більш повному видаленні домішок і перетворення частини ненасичених вуглеводнів в граничні і застосовується для поліпшення антидетонаційних характеристик палива [1]. різко погіршують стабільність палива [2]. Існує також більш глибоке гідроочищення бензинів, яка полягає в більш повному видаленні домішок і перетворення частини ненасичених вуглеводнів в граничні і застосовується для поліпшення антидетонаційних характеристик палива [1]. різко погіршують стабільність палива [2]. Існує також більш глибоке гідроочищення бензинів, яка полягає в більш повному видаленні домішок і перетворення частини ненасичених вуглеводнів в граничні і застосовується для поліпшення антидетонаційних характеристик палива [1].

Ще більш глибоке очищення палив від нестабільних сполук здійснюється при каталітичному риформінгу в присутності водню над платиновим каталізатором (платформингом). Сіро і азотовмісні сполуки попередньо видаляють для захисту каталізатора. Бензини платформинга дуже стабільні і при прискореному окисленні не утворюють смол [1].

Платформинг стає основним процесом отримання вищих сортів автомобільних бензинів.

За кордоном застосовують також різні способи видалення меркаптанів, щоб поліпшити запах сірчистих бензинів і знизити їх корозійну агресивність. Процеси демеркаптанізації засновані на перетворенні меркаптанів в дисульфіді. Найбільшого поширення набули методи очищення плюмбітом натрію і солями міді (хлорид міді) в присутності кисню, а також за допомогою антиокислювача N, №-ді-втор-бутил-п-

фенілендіамін.

При плюмбїтної очищення меркаптани, взаємодіючи з плюмбі- тому натрію, утворюють меркаптіди, які потім при додаванні вільної сірки перетворюються в дисульфїди. При надлишку сірки в бензині утворюються полісульфїди, що знижують його хімічну стабільність і збільшують корозійну агресивність. При очищенні хлористої міддю (процеси Perco, UOP) [3] меркаптани перетворюються в дисульфїди, а хлориста мідь - в хлорне, кількість перекисів в бензині підвищується і залишаються сліди міді, каталітично прискорюють аутоокислення цього бензину.

Демеркаптанізацію за допомогою антиокислювача здійснюють для 'бензинів, що містять 0,03% меркаптанової сірки і деяку кількість ненасичених вуглеводнів, т. Е. В основному для автомобільних бензинів [4, 5]. Реакцію проводять при 20-40 ° С в залежності від типу бензину. Бензин промивають лугом (в одну або дві ступені), додають антиокислювач і через бензин пропускають повітря. Процес закінчується за час проходження бензину за заводськими ємностей. Інші антиокислювачі в цьому процесі неефективні або навіть уповільнюють його [5]. Ароматичні меркаптани окислюються швидше, ніж аліфатичні . Реакція протікає і під час відсутності луку, але значно повільніше, а також в лужному розчині без антиокислювача [1]. Меркаптани в цьому процесі окислюються в дисульфїди або, реагуючи з ненасиченими вуглеводнями бензину, перетворюються в тіоефіри. Вважають, що реакція йде за механізмом окислювальних перетворень через освіту радикалів і антиокислювач діє як каталізатор перенесення атома киць л орода [6].

Цей процес вдосконалений [7] і є прикладом дії одного і того ж з'єднання в якості або антиокислювача, або каталізатора окислення в залежності від умов і окисляє середовища.

В процесі можливі побічні реакції - окислення інших компонентів бензину крім меркаптанів. В результаті в деяких високоненасичених бензинах розвиваються процеси смолообранованія [1].

Існують і інші способи демеркаптанізації бензинів [8], наприклад процес, заснований на утворенні хелатних комплексів з металами (кобальтом, залізом) [9, 10]. Комплекси мають здатність зв'язувати кисень повітря при звичайній температурі і

віддавати його при невеликому нагріванні (до 110 ° C); реакція оборотна, і при охолодженні комплекс знову поглинає кисень. При контакті з паливом комплекс (в окислювальному формі) віддає кисень, який окисляє меркаптани в дисульфіди, і набуває здатності знову поглинати кисень (регенерується). Окислення меркаптанів прискорюється в результаті одночасної присутності в реагує суміші відновника (меркаптанів), окислювача (повітря) і переносника кисню (комплексу). Аналогічний комплекс виходить і з солями заліза [10].

Демеркаптанізація становить значний інтерес як спосіб стабілізації реактивних палив, до чого ми повернемося дещо пізніше. Найбільш широко для стабілізації бензинів використовують присадки - антиокислювачі і деактиватори метал.-га. У меншій мірі застосовують інгібітори корозії.

Антиокислювачі (інгібітори окислення), як і проокислители - каталізатори і ініціатори, супроводжують, мабуть, будь-яку систему, що піддаються автоокислення. Нижче коротко викладено основні положення цих робіт, необхідні при розгляді деяких практичних питань стабілізації палив.

Окислення, оскільки воно розвивається по ланцюговому механізму через вільні радикали, можна призупинити, уповільнивши освіту цих радикалів або їх подальші перетворення. Антиокислювачі можуть обривати реакційні кола декількома шляхами, але у всіх випадках утворюються з молекули антиокислювача продукти повинні бути менш активними, ніж вільні радикали, що виникають в системі.

Антиокислювач може взаємодіяти з алкільними радикалами, початківцями ланцюга окислення, запобігаючи утворенню цих ланцюгів, стехіометрично з гідроперекисів, які постачають радикали, перешкоджаючи розгалуження окислювальних ланцюгів, а також з вільними радикалами $RO \cdot$ і $ROO \cdot$ з утворенням малоактивних радикалів, які можуть продовжувати окислительную ланцюг. Більшість відомих антиокислювачів реагує саме з перекисних радикалами $ROO \cdot$.

Взаємодія з алкільними радикалами $R \cdot$ встановлено для хинонов [24, 38]. З молекулами гідроперекисей здатні реагувати сірковмісні антиокислювачі, наприклад діалкілсульфіди [30, 38, 39], даючи послідовно сульфоокисли і сульфони. Феноли, ароматичні аміни і амінофеноли гальмують окислення, реагуючи з перекисних

радикалами $\text{ROO} \cdot$ [24, 38]. Реакція інгібітора з перекисне радикалом здійснюється через відрив рухомого атома водню окси-або аміногрупи інгібітора з утворенням гідроперекисів і неактивного радикала інгібітора.

Встановлено і інший механізм взаємодії інгібітора з перекисних радикалами - освіту малоустойчива комплексу інгібітора з радикалом при взаємодії останнього з л-електро нами інгібітору (механізм «прилипання»). Такий радикал-комплекс реагує потім ще з одним перекисне радикалом, даючи стабільні продукти.

Цей механізм може іноді переважати над першим в залежно сті від складу окислюється суміші, виду інгібітора і умов окислення [38].

Ефективність інгібітора залежить від його окислювально-відновного потенціалу, який відображає енергію дисоціації зв'язку Ing-H [24]. Чим слабкіше цей зв'язок, тим краще діє інгібітор, однак при дуже слабкому зв'язку з'являється можливість взаємодії інгібітора з киснем, що веде до швидкого його витрачання.

Цим, мабуть, пояснюється нетривала дія природних інгібіторів, що містяться в паливах.

Будова молекули антиокислювача впливає на рухливість атома водню функціональної групи і, отже, на його реакційну здатність. Так, заступники, що віддаляють на себе електрони, знижують ефективність антиокислювача, а заступники, відразливі електрони, підвищують її. На ефективність антиокислювача впливає також полярність заступників і їх просторова конфігурація. Зі збільшенням полярності дію заступників, наприклад, в фенольних антиоксидантах знижується [38]. Наявність двох заступників в орто-положенні до функціональної (феноксильной) групі створює просторові перешкоди для реакції відриву атома водню перекисне радикалом. У цих випадках ефективність антиокислювача регулюється підбором відповідних заступників.

Антиокислювач ефективний в окислюється системі в дуже малих концентраціях, так як його дія заснована на обриві ланцюгової реакції. Тривалість цієї дії залежить від хімічної природи антиокислювача і долі його молекули в окислюється системі. Радикали антиокислювача можуть рекомбінуватися до вихідної молекули; ще більший ефект досягається, якщо продукти окислення також є інгібіторами. Тоді одна

молекула інгібітора діє в системі багаторазово [24, 38].

Взагалі при збільшенні концентрації інгібітора його дія посилюється, так як зростає можливість здійснення його реакції з радикалами $ROO\cdot$. Однак при перевищенні певного значення концентрації ефективність деяких антиокислювачів знижується. Такий інгібітор може стати навіть проокислювачем [33].

Ефективність антиокислювача залежить також від моменту його введення в окислюється систему [15, 28]. При додаванні на ранніх стадіях реакції реакційні кола встигають обірватися і їх розвиток запобігає. В розвилася реакції при значній швидкості ініціювання ланцюгів антиокислювач обриває тільки частина з них і не може запобігти самоускорення реакції. Ефективність антиокислювача на пізніх стадіях окислення знижується також внаслідок утворення водневих зв'язків з молекулами продуктів окислення (спиртів, кетонів) [38]. Але навіть найбільш ефективні антиокислювачі не можуть повністю запобігти окислення, так як після витрачання їх в окислюється системі процес починає аутокаталітичеські прискорюватися. Тому дію антиокислювача виражається тільки в збільшенні тривалості періоду індукції.

В результаті явища синергізму при дії антиокислювачів значно збільшується період індукції і знижується необхідна концентрація антиоксидантів. Синергетичними парами можуть служити акцептор вільних радикалів (фенол, амін) і руйнівник перекисів (сірчистий антиокислювач), два акцептора вільних радикалів різного типу (амін і фенол) і ін. У першому випадку акцептор радикалів виводить їх з ланцюгової реакції, а сірчистий антиокислювач, реагуючи з гідроперекисів, допомагає йому, знижуючи і концентрацію гідроперекисів, а отже, і надходження нових радикалів $ROO\cdot$.

Вітчизняні авіаційні бензини стабілізують головним чином п-оксидифеніламіном, а автомобільні - деревно-смоляним Б. Останнім часом для автомобільних бензинів стали застосовувати також феноли на основі смоли напівкоксування черемховських вугілля (ФЧ-16). п-Оксидифеніламін досить ефективний, але виробляється в обмеженій кількості; крім того, він важко розчинний в бензинах і значно вимивається водою (особливо теплою).

Деактиватори впливають головним чином на метал, що знаходиться в іонній формі, але не завжди деактивує метал, що міститься в порфірнових комплексах (де атом металу «упакований» всередині складної молекули), які також можуть бути сильними каталізаторами.

Можливо, отруєння антиокислювачів металом пояснюється не тільки підвищенням його витратою на реакцію з переписним радикалами. Спостереження за зміною активності антиокислювача після струшування його з металом [33] вказують на безпосередню взаємодію металу з антиокислювачем, так як ніякої інший середовища в цих експериментах не було. Отже, деактивація металу хімічними добавками може відбуватися по іншому, не встановленій поки механізму.

Як деактиваторів металу для палив запропоновано значну кількість різних з'єднань [32], однак промислове застосування знайшли саліцилідени (шіффово підстави). Вони були розроблені в 1937 р для деактивації слідів міді, що залишається в бензині після його демеркаптанізації хлоридом міді [42], і в подальшому досить докладно досліджені в цілях більшого застосування в бензинах [40]. Найбільш поширений дісаліциліденпропілендіамін; виявилися ефективними також дісаліциліденетілендіамін, саліциліден-о-аминофенол і ін. [39].

При спільному введенні деактиватора металу і антиокислювача ефект стабілізації автомобільного бензину, що містить ненасичені вуглеводні, значно збільшується [40, 43]. Позитивні результати при стабілізації вітчизняних бензинів отримані і в найбільш жорстких умовах. Для практичного застосування може бути рекомендований дісаліциліденетілендіамін з урахуванням кращої його розчинності в бензинах.

У деяких умовах деактиватори металу володіють стабілізуючим ефектом і під час відсутності антиокислювача. Так, при додаванні до етилованого авіаційного бензину деактиваторів металу типу саліциліденов спостерігалось майже повне запобігання окисного розпаду тетраетилсвинцю [22], що зазвичай досягається при допомозі антиокислювачів [41]. Механізм дії деактиватора металу в цьому випадку не з'ясований; зовні він як би виконує функції антиокислювач. Природні антиокислювачі в такому бензині відсутні (бензин прямої перегонки, малосірчистих),

отже, не можна припустити, що деактиватор металу підсилює їх ефект. Зауважимо, що антидетонаційні властивості бензину при додаванні деактиватора металу не змінюються, т. Е. Тетраетилсвинець зберігає функції антидетонатора. Необхідне подальше вивчення цього явища.

До авіаційних бензинів деактиватори металів в промисловому масштабі не додають [1], але до автомобільних - в США п ряді інших країн - додають вже давно. Саліцилідени в деяких випадках служать причиною підвищеного утворення відкладень у паливній системі двигуна [1]; крім того, вони чутливі до кислот і лугів. У наших лабораторних дослідженнях іноді спостерігалось випадання нерозчинних продуктів стабілізації саліциліденами сірчистих палив.

В даний час розробляють і нові промислові деактиватори металу для палив, наприклад тріметилдітіазін, солі складних амінів і ін. [1, 28].

Висновки до розділу

Тривале зберігання палива призводить до утворення смол і осадів, що пояснюється окисненням рідини, що протікає на поверхні, тобто на межі паливо – повітря, а також окиснення палива через розчинений у паливі кисень. Візуальними ефектами цього процесу є поступова зміна свого кольору через накопичення смолистих речовин, що спочатку розчинені в середовищі нафтопродуктів, а потім випадають з них у вигляді осаду на дно резервуарів. Утворення смолистих речовин і осадів – складний фізико-хімічний процес, що залежить від хімічного складу нафтопродуктів, наявності води й механічних домішок, а також від зовнішніх умов: температури, часу зберігання, співвідношення рідкої й парової фаз, контакту з металами. Окиснення вуглеводнів відбувається за вільно-радикальним(ланцюговим) механізмом.

Вода істотно погіршує якість нафтопродуктів. Ступінь погіршення експлуатаційних властивостей залежить від агрегатного стану води в паливах і маслах. У присутності води погіршуються низькотемпературні властивості нафтопродуктів: підвищуються в'язкість, температура помутніння і кристалізації, що

знижує прокачуваність і фільтрованість палив і олів при негативних температурах. Вода погіршує процеси розпилювання, випаровування і горіння палив в двигунах, знижує теплоту згоряння палива і ККД двигунів і установок. У присутності води значно посилюються процеси корозії в нафтопродуктах, збільшується також схильність до нагромадження забруднень, оскільки «збірна» роль води добре відома. Вода істотно зменшує змащувальні властивості палив і олів.

Хімічні зміни в паливах можна запобігти повною ізоляцією їх від контакту з повітрям, проте це не завжди можливо. Відомі випадки успішного зберігання палив під шаром димових газів, а також насичення палив азотом і подальшої їх подачі в паливну систему під тиском цього газу. Однак при масовому використанні вуглеводневих палив не вдається уникнути їх контакту з повітрям. Крім того, палива можна хімічно стабілізувати - видалити з них невелика кількість найбільш активних компонентів, для чого можна застосовувати різні способи: очищати палива сірчаною кислотою або глинами для вилучення найбільш реакційноздатних ненасичених вуглеводнів; гідроочищення і іншими способами видаляти або руйнувати меркаптани в сірчистих бензинах, реактивних і дизельних паливах; очищувати сірчаною кислотою або адсорбентами реактивні і дизельні палива від смолистих з'єднань і т.д. В результаті вихідна хімічна стабільність палив значно підвищується.

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ КИСНЕВМІСНИХ СПОЛУК НА СТАБІЛЬНІСТЬ АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНІВ

Основним недоліком спиртобензинових палив є фазова нестабільність, обумовлена наявністю в них невеликої кількості води і, як наслідок, обмеженою взаємною розчинністю компонентів [15]. Введенням в спиртобензинові палива відповідних модифікаторів і стабілізаторів вдається подолати виникаючі труднощі [18]. Найбільший вплив на розшаровуваність спиртобензинових палив має вміст води. Для забезпечення стабільності бензинів з спиртами при виробництві, зберіганні та застосуванні необхідно запобігати попаданню в них води; використовувати добавки, які стабілізують або, інакше кажучи, співрозчинники, гомогенізуючи систему бензин-вода-спирт [19, 20]. Також рекомендується вводити спирт в бензин безпосередньо перед заправкою автомобіля.

У якості стабілізаторів спиртобензинових сумішей пропонується використовувати аліфатичні спирти $C_3 - C_{12}$ нормальної і розгалуженої будови, феноли, алкілацетати, прості і складні ефіри і їх металоорганічні похідні, кетони, аміни, ПАР, а також гліколі і їх ефіри, альдегіди, кеталі, ацеталі, алкілкарбонати, карбонові кислоти і суміші зазначених сполучень. Хорошими і при цьому дешевими стабілізаторами є сивушні масла, що забезпечують гомогенність палива при температурі вище $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [21].

Здатність спиртобензинових сумішей до розшарування залежить від складу бензину, вмісту спирту і води в них. З підвищенням концентрації ароматичних сполук в бензині і збільшенням вмісту в паливі спирту температура помутніння знижується [22]. Однак кількість води в системі є значно важливішим чинником.

Можна провести простий тест на визначення частки спирту в бензині, який виконується методом зневоднення. Для тесту буде потрібно мірний скляний циліндр зазвичай місткістю 100 мл. Слід помістити в циліндр 100 мл пробного бензину. Додати 10 мл води, закрити пробкою і ретельно перемішати протягом 1

хв. Відставити на 2 хв. Якщо в суміші спирт відсутній, всі 10 мл води осядуть на дні циліндра. У разі присутності спирту він опуститься на дно разом з водою, виходячи за 10-міліметрову межу по нижньому рівню. Якщо відняти число 10 з значення нижнього рівня, різниця буде відповідати відсотковому вмісту спирту в бензині.

. В даний час бензин і етанол ретельно вивчаються на трубопровідному терміналі для забезпечення належного змішування.

3.1. Розчинена вода в паливах

Вода в паливі може перебувати в розчиненому (гігроскопічна) і в вільному (у вигляді емульсії і відстою) станах. Розчинність води, або гігроскопічність палива, залежить від кількох факторів: хімічного і фракційного складу палив, його температури, вологості повітря, тиску в надпаливному просторі. Гігроскопічність палив зростає при підвищеному вмісті ароматичних вуглеводнів, при зниженні меж викіпання і зі збільшенням вологості повітря.

Розчинність води в паливах підкоряється закону Генрі. Максимальну розчинність води в паливах при заданих умовах можна обчислити за формулою (3.1):

$$g_{H_2O}^* = g_0^* \varphi \frac{P}{P_0} \left(\frac{T}{T_0} \right)^n \quad (3.1)$$

де $g_{H_2O}^*$ – максимальна розчинність води при заданих умовах, % (мас.);

g_0^* – максимальна розчинність води в паливі при $\varphi = 1,0$ (100% вологості повітря), $P_0 = 0,1$ МПа і $T_0 = 293$ К.

P – тиск повітря в надпаливному просторі, МПа; T – температура палива і повітря, К; φ – відносна вологість повітря, %; P – тиск насичених парів води; n – показник ступеня, рівний для реактивних палив і авіаційних бензинів:

	РТ	бензини
g_0^* , % (мас.)	0,00865	0,01207
n	11,5	11,5

Ця формула справедлива тільки при рівності температур палива і

повітря. Значення максимальної розчинності води в реактивних паливах і авіаційних бензинах, обчислені за формулою, наведені в табл.2.1. Вони цілком задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Справедливість закону Генрі по відношенню до палив підтверджені також рядом інших досліджень [13]. Із закону Генрі і експериментальних даних випливає, що вода, розчинена в паливі, знаходиться в рівновазі з вологою повітря. Насичення водою осушених палив протікає в початковий період інтенсивно, але рівновага між паливом і газовим середовищем досягається за порівняно тривалий час.

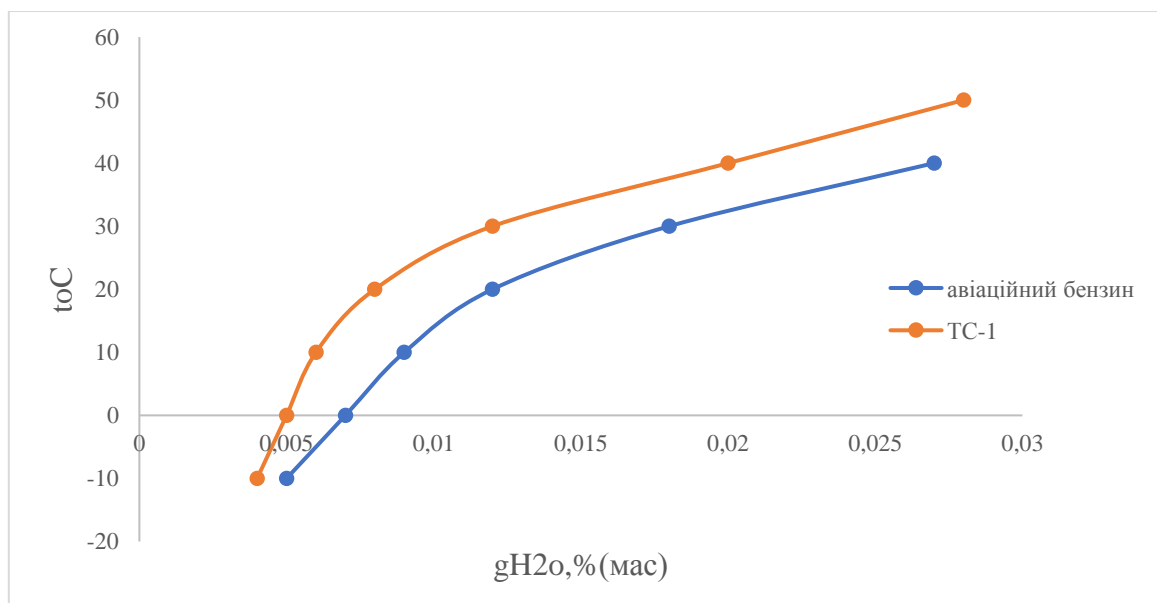


Рис. 3.1. Максимальна розчинність води $g_{H_2O}^*$ в паливах в залежності від температури t при тиску 0,1 МПа

Інтенсивність насичення (або зневоднення) палива водою визначається швидкістю дифузії молекул води. При нагріванні палива інтенсивність насичення зростає, що підтверджується даними вимірювань коефіцієнта дифузії [16, 17].

У зв'язку зі зміною зовнішніх чинників, в першу чергу температури, вміст розчиненої води в паливі постійно змінюється. При нагріванні палива волога з надпаливного простору пере ходить в паливо, розчиняючись в ньому. Якщо паливо охолоджується швидко, то розчинена вода за час охолодження, не встигаючи перейти з палива в повітря, конденсується у вигляді другої рідкої фази,

утворюючи мікроемульсії або водний відстій.

Таблиця 3.1

Максимальна розчинність води в реактивних паливах і авіаційних бензинах при $P = 0,1$ МПа і $\varphi = 1,0$

Температура, °С	Максимальна розчинність води, % (мас.)	
	РТ	бензини
-10	0,002400	0,003519
0	0,003850	0,005288
20	0,008750	0,012106
60	0,037669	0,05249

Вміст води в паливі залежить від швидкості його охолодження. Наприклад, при повільному охолодженні палива з 24 до -23 ° С вміст води в ньому знижується з 0,009 до 0,002% (мас.), А при швидкому - тільки до 0,004% (мас.) | [30].

При підйомі літального апарату в результаті зниження тиску водяної пари з висотою має зменшуватися і зміст розчиненої води в паливі. Однак, якщо висота польоту буде досягнута за короткий проміжок часу, то частина розчиненої води може виділитися з палива в залежності від температури в вигляді рідкої фази або у вигляді кристалів льоду.

Крім вільної води в паливі присутній мікроемульсійна вода. Мікроемульсійна вода, що представляє собою асоціати молекул, утворюється, як правило, в результаті переходу з охолодженням розчиненої води ввільну. Діаметр крапель мікроемульсії від 0,05 до 70 мкм. Присутність крапель води діаметром 0,1 мкм і більше проявляється в слабкому помутнінню палива.

При експлуатації авіаційної техніки, за даними [7, 12], загальний вміст води в реактивних паливах досягає 0,008 – 0,010% (мас.), в тому числі розчиненої - в межах 0,002 – 0,007% (мас.). Норма на вміст вільної води в паливі, що заправляється, становить $\leq 0,003\%$ (мас.). Водопаливні емульсії можуть утворюватися так само при інтенсивному перемішуванні палива з відстійною водою. Стабільність таких емульсій

підвищується при наявності смолистих з'єднань і мила нафтових кислот. Стійкості емульсій сприяє також утворення на краплях зарядів статичної електрики.

При мінусовій температурі палива в процесі його охолодження, в тому числі при тривалому польоті, розчинена вода переходить у вільний стан і замерзає, утворюючи найдрібніші кристали льоду, здатні забити паливні фільтри. Тому видалення води з палива слід розглядати як необхідний захід в забезпеченні безпеки польоту. Видаляють воду з палива фільтруванням за допомогою фільтрів-сепараторів, відстоюванням або виморожуванням її. Виморожування застосовують тільки для палив, що зберігаються в підземних резервуарах, шляхом перекачування його в наземні. Рекомендована тривалість відстоювання для реактивних палив - не менше 3 ч на кожен метр висоти шару палива в резервуарі. Для авіаційних бензинів в зв'язку з їх меншою щільністю і в'язкістю відстоювання скорочується до 50 хв на кожен метр висоти шару. Зневоднення палива можна прискорити електроосадженням крапель, осушенням нейтральними сухими газами або повітрям і іншими способами. Однак все ці методи мало придатні для використання, так як вимагають складного обладнання.

Для запобігання утворенню кристалів льоду в паливі і обмерзання паливних фільтрів силової установки літака існують різні конструктивні і фізико-хімічні способи. До фізико-хімічних відноситься, зокрема, введення в паливо противодокристалізаційних приса. Дія таких присадок засновано на розчиненні води та утворення з нею низькозамерзаючих сумішей. Вважають [33], що присадки цього типу здатні утворювати з водою асоціати за рахунок водневих зв'язків і тому утримують воду в паливі в значно більшій кількості, ніж це впливає з даних її розчинності в паливі при конкретних умовах.

3.2. Залежність фазової стабільності від концентрації етанолу в бензині

Таким чином, можна зробити висновок про те, що ефективніше використовувати високі концентрації етанолу в суміші з бензином, так як для забезпечення їх необхідної фазової стабільності остаточний вміст води в етанолі може

бути великим. Палива, що включають понад 40% (об.) етанолу, мають необхідну фазову стабільність без попереднього зневоднення товарного спирту і введення стабілізаторів.

На рис. 2.4 зображена фазова стабільність суміші товарного бензину-95 зі спиртом етиловим-ректифікатом при додаванні ізопропілового абсолютного спирту (результати отримані при температурі мінус 16°C). Суміш бензину з етанолом-ректифікатом при вмісті його до 17,5% (об.) розшарується при температурі мінус 16°C.

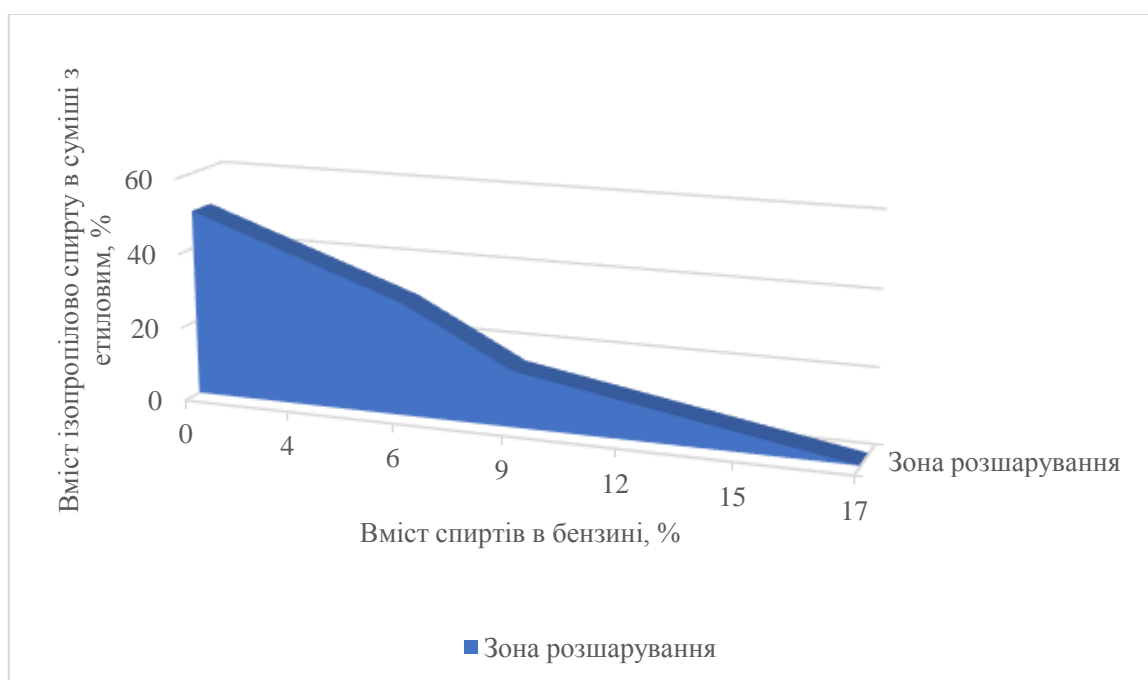


Рис. 3.2. Фазова стабільність суміші товарного бензину-95 зі спиртом етиловим-ректифікатом

3.3. Вплив добавок ізопропанолу, ізобутанолу та монометиланіліну

Основним недоліком спиртобензинових палив, як виявилось, є їх фазова нестабільність, обумовлена наявністю в них невеликої кількості води і, як наслідок, обмеженою взаємною розчинністю компонентів [28]. Система бензин-спирт-вода являє собою емульсію, в якій бензин є дисперсійним середовищем, вода формує частки дисперсної фази, а спирт служить емульгатором. Молекула етанолу

складається з полярної гідроксильної групи і практично неполярного вуглеводневого радикалу, тобто це поверхнево-активна речовина (ПАР). ПАР називаються хімічними з'єднаннями, молекули яких складаються з двох частин - полярної і неполярної, тобто є дифільними. Завдяки такій будові молекули ПАР здатні адсорбуватися на поверхні розділу фаз дисперсної системи, орієнтуючись при цьому таким чином, щоб їх полярні частини були звернені в бік полярної фази дисперсної системи, а неполярні - до неполярної фази. Це призводить до зменшення поверхневого натягу на межі розділу фаз, що свідчить про збільшення стабільності дисперсної системи [28]. Чим більше зменшується поверхневий натяг зі збільшенням концентрації ПАР, тим вище його поверхнева активність [29]. Однак ефективність етанолу як ПАР невелика, так як вуглеводневий радикал занадто короткий. Тому для стабілізації емульсії води в бензині потрібні великі кількості етанолу. На рис.2.5. показаний механізм стабілізації емульсії вода-бензин етанолом.

Оскільки етанол в чистому вигляді непогано розчиняється в бензині, він буде рівномірно розподілений по всьому об'ємі спиртобензинової суміші. При наявності в системі дрібно диспергованих крапель води ймовірність знаходження достатнього для стабілізації числа молекул спирту біля краплі води буде тим вище, чим більше вміст спиртової частини щодо вуглеводневої в паливі. Цим і пояснюється збільшення фазової стабільності спиртобензинових сумішей з підвищенням вмісту в них етанолу.

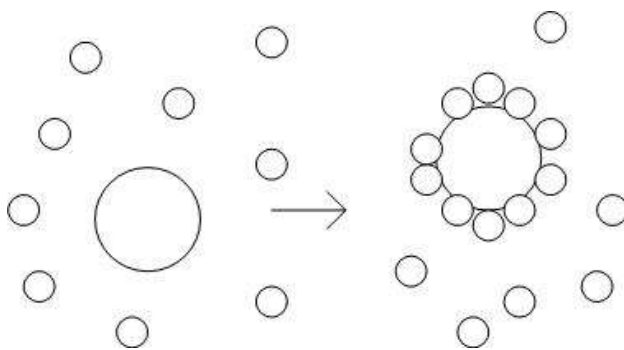


Рис. 3.3. Механізм стабілізації емульсії вода – бензин етанолом

Присутність вологи в паливі, що складається з суміші бензину зі спиртом, призводить до його розшарування, і, таким чином, виникає необхідність вирішення проблеми стабілізації паливної системи. Як стабілізатори в класичних дисперсних

системах часто використовують поверхнево-активні речовини. Виходячи з того що нафта і основні види нафтопродуктів, в тому числі і бензини, являють собою нафтові дисперсні системи, для підвищення їх стабільності також можна використовувати ПАР в якості добавок і присадок. Механізм дії ПАР в нафтових дисперсних системах аналогічний механізму дії ПАР в класичних дисперсних системах.

ПАР утворюють міцели, що включають в себе молекули води. У міру підвищення концентрації ПАР утворюються міцели, що включають в свій склад солюбілізовану воду. Встановлено, що чим більше води міститься в паливі, тим нижче критична концентрація міцелоутворення, але також нижче і солюбілізуюча здатність. Це означає, що ефективна концентрація присадки буде тим менше, чим більше води міститься в паливі, при цьому ефективність присадки як стабілізатора дисперсної системи буде менше. [30]

Те що використовується в якості емульгатора (стабілізатора емульсій) ПАР має відповідати певним вимогам [30]:

1) фізико-хімічні властивості ПАР повинні відповідати властивостям фаз дисперсної системи. Необхідно враховувати можливість хімічної взаємодії між ПАР і іншими компонентами нафтової емульсії (реакції гідролізу, комплексоутворення і ін.);

2) ПАР повинні забезпечувати максимальну стабільність дисперсної системи при мінімальній концентрації;

3) емульгатор (ПАР) повинен бути доступним продуктом, а його використання економічно виправданим.

Фазова стабільність бензино-етанольних композицій в присутності суміші спиртів.

За всю історію дослідження спиртових октанопідвищуючих добавок в якості стабілізаторів спиртобензинових сумішей були випробувані багато класів речовин, серед яких в даний час найбільш ефективними визнані вищі спирти.

Залежність температури помутніння спиртобензинових сумішей від вмісту етанолу в спиртовій добавці етанол: спирт 33,3% (мас.) відповідає співвідношенню спиртів 1: 2, змістом етанолу 50% (мас.) – співвідношення 1: 1, а вміст 66,7% (мас.) – 2: 1.

Композиції з використанням суміші етанол + метанол при всіх співвідношеннях спиртів не досягають необхідного ГОСТом значення температури помутніння -25°C . Суміш етанол + ізопропанол дає можливість отримувати спиртобензинові суміші, що задовольняють нормативам за цим показником, але при вмісті етанолу в спиртовій добавці менше 46% (мас.). Крива, що характеризує фазову стабільність композицій з додаванням суміші спиртів етанол + ізобутанол, показує, що при утриманні етанолу в добавці 0 – 60% (мас.) температура помутніння знаходиться в межах, допустимих нормативам.

Вивчаючи антидетонаційні властивості індивідуальних спиртів і фазову стабільність спиртобензинових сумішей, можна зробити висновок, що оптимальною добавкою до бензинів, покращуючою антидетонаційні властивості і при цьому володіє високою фазовою стабільністю, є суміш спиртів етанол + ізопропанол.

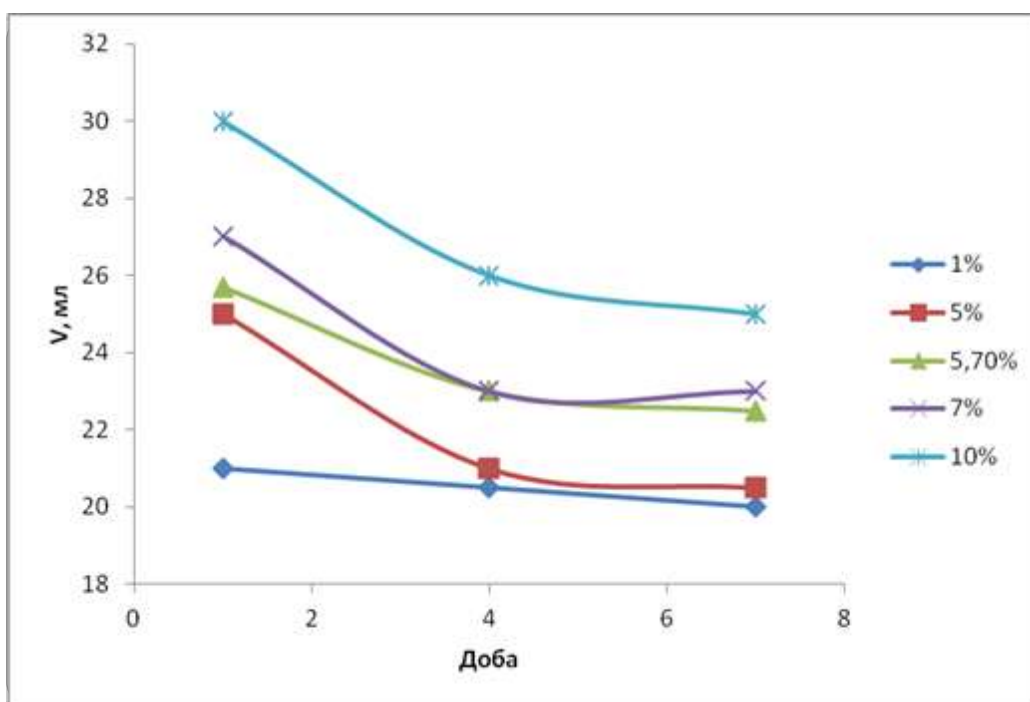


Рис. 3.4. Графік зміни залежності об'єму водо-етанольної фази від часу

Висновки до розділу

У зв'язку зі зміною зовнішніх чинників, в першу чергу температури, вміст розчиненої води в паливі постійно змінюється. При нагріванні палива волога з надпаливного простору пере ходить в паливо, розчиняючись в ньому. Якщо паливо

охолоджується швидко, то розчинена вода за час охолодження, не встигаючи перейти з палива в повітря, конденсується у вигляді другої рідкої фази, утворюючи мікроемульсії або водний відстій.

Вміст води в паливі залежить від швидкості його охолодження. При підйомі літального апарату в результаті зниження тиску водяної пари з висотою має зменшуватися і зміст розчиненої води в паливі. Однак, якщо висота польоту буде досягнута за короткий проміжок часу, то частина розчиненої води може виділитися з палива в залежності від температури в вигляді рідкої фази або у вигляді кристалів льоду.

Крім вільної води в паливі присутній мікроемульсійна вода. Мікроемульсійна вода, що представляє собою асоціати молекул, утворюється, як правило, в результаті переходу з охолодженням розчиненої води ввільну. Діаметр крапель мікроемульсії від 0,05 до 70 мкм. Присутність крапель води діаметром 0,1 мкм і більше проявляється в слабкому помутнінню палива.

Основним недоліком спиртобензинових палив, як виявилось, є їх фазова нестабільність, обумовлена наявністю в них невеликої кількості води і, як наслідок, обмеженою взаємною розчинністю компонентів. Система бензин-спирт-вода являє собою емульсію, в якій бензин є дисперсійним середовищем, вода формує частки дисперсної фази, а спирт служить емульгатором. Молекула етанолу складається з полярної гідроксильної групи і практично неполярного вуглеводневого радикалу, тобто це поверхнево-активна речовина.

В результаті обробки отриманих даних, дійшла висновку, що палива з більшим вмістом етанолу є менш стабільними та більше піддаються зовнішнім факторам, таким як розшарування.

РОЗДІЛ 4

ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

4.1. Етанол і здоров'я людини

Протягом багатьох тисяч років етиловий спирт входить в раціон харчування людини як активний інгредієнт алкогольних напоїв. Низькі змісту етанолу виявлені навіть в крові і в диханні непитущою людини. Біологічний вплив етилового спирту і зміна стану людини під його впливом зазвичай визначають, виходячи зі змісту етанолу в крові людини.

Досить велику кількість етанолу споживаються при прийомі слабоалкогольних спиртних напоїв. Однак вживання етилового спирту в дуже високих дозах може надавати токсичну дію на людину, яка може бути як короткочасним - сп'яніння, так і тривалим - цироз печінки. У разі, якщо етанол використовується в якості добавки до палива, він може надати можливий вплив на людину при вдиханні парів, наприклад на автозаправних станціях або в автомобілі. Таким чином, вивчення можливого впливу етанолу на здоров'я людини представляє великий інтерес.

У науковій літературі практично не описані випадки шкоди, що завдається людському організму внаслідок попадання етанолу в дихальні шляхи. Незашкодженню може бути обумовлено швидким протіканням процесів метаболізму і неможливістю значного збільшення рівня етанолу в крові людини при вдиханні і відповідно дуже малими його внутрішніми дозами, за винятком екстремальних ситуацій, наприклад виснажливих фізичних тренувань в місцях з концентрованими парами етанолу. На підставі результатів 8- годинного дослідження при утриманні парів етанолу в повітрі тисячі ppm (частин на мільйон) або 1900 мг / м³ не було зафіксовано жодного негативного симптому. Більш висока концентрація парів етанолу викликає подразнення слизової оболонки очей і верхніх дихальних шляхів, втома, головний біль і сонливість [12, 13],

У багатьох експериментах, які проводилися на лабораторних тварин, в основному щурах, підданих впливу етанолу шляхом вдихання, досліджувався вплив

етанолу на центральну нервову систему і його токсичність [14]. Більшість впливів носили короткочасний характер і тривали менше двох тижнів, проте багато з них були тривалі. При вивченні найтривалішого періоду впливу (90 днів) підтримувався найнижчий рівень концентрації етанолу 86 мг / м³ (45 ppm). В інших випадках в ході експерименту відтворювалися типові атмосферні умови (тисячі мг / м³ або ppm) для виявлення розвитку етаноловою залежності. При цьому вміст етанолу в крові зазначалося багаторазово, але не завжди можна було визначити рівень його концентрації. У величезному числі випадків концентрації етанолу в крові перевищували 100 мг / дл.

Недостатнє число прямих доказів впливу етанолу при вдиханні означає, що можливі наслідки цього не можуть бути спрогнозовані. Згідно з відомими даними можна припустити, що вплив на людей парів етанолу, що виділяються з бензіноспіртових палив, з малим ступенем ймовірності спричинить за собою негативні наслідки. Оскільки кількість інформації про токсичний вплив паливного етанолу невелика, будемо спиратися на дані літературних джерел про вплив алкогольних напоїв. Алкоголізм - це найважливіша медична і соціальна проблема, яка обумовлює необхідність проведення великого числа наукових досліджень токсичного впливу етанолу (як на людях, так і на тварин). Тільки невелика кількість експериментальних даних, отриманих в результаті використання етанолу як кисневмісної добавки, дозволяють оцінити рівень його впливу на організм. Дуже важливим є також вивчення впливу етанолу на прояв ембріонального алкогольного синдрому, який може бути викликаний порівняно короткочасним дією етанолу на організм матері в період вагітності.

Так як дуже сильний токсичний вплив етанолу пов'язано перш за все з його попаданням в систему кровообігу, можна визначити концентрацію етанолу в крові, виходячи з рівня вдихуваного етанолу. При цьому слід враховувати такі фактори: концентрацію етанолу в повітрі, тривалість впливу, частоту дихання, поглинання етанолу легкими, швидкість виведення етанолу з організму.

4.2. Вихлопні гази автомобілей та здоров'я людини

Озон (фотохімічний зміг) утворюється в повітрі при взаємодії вуглеводнів і оксидів азоту на сонячному світлі. Це особливо небезпечно в жарку безвітряну погоду в літню пору року, коли зміг утворює видиму коричневу серпанок в нижніх шарах атмосфери. Даний рівень навколомного озону викликає у людей респіраторну недостатність, може бути шкідливий для рослинності, що іноді навіть впливає на врожайність, знижуючи її. Даний рівень озону не перевищує рівень озону в стратосфері і не перешкоджає проникненню шкідливих ультрафіолетових сонячних променів. Останні дослідження відзначають зв'язок появи навколомного озонового забруднення зі збільшенням кількості госпіталізацій у зв'язку з респіраторними захворюваннями [15]. На підставі деяких досліджень, проведених в США, був зроблений висновок про те,

Альдегідні викиди, які утворюються при згорянні етанолових сумішей, трохи вище, ніж при згорянні тільки бензину. Однак концентрації альдегідів надзвичайно низькі і, крім того, додатково знижуються завдяки трьохканальним каталітичним конвертерів, встановленим на всіх сучасних автомобілях. Королівське товариство Канади назвало ймовірність негативного впливу на здоров'я людини, викликаного викидами альдегідів в результаті використання етанолових сумішей, «віддаленій».

Монооксид вуглецю (CO) -це отруйний газ. Він утворюється при неповному згорянні нафтових палив, які містять кисень в їх молекулярній структурі. Можливість цього особливо велика в тих випадках, коли в двигун надходять зайві кількості паливно-повітряної суміші. Так, щоб завести холодний двигун до отримання нормальної робочої температури, потрібно більше палива і менше повітря. Транспортні засоби, що працюють при більш низьких температурах (в зимову пору року, при прогріванні двигуна або при гальмуванні і подальший рух транспортного потоку), виділяють значні кількості монооксиду вуглецю. За оцінкою Міністерства енергетики США, 82% монооксиду вуглецю, 43% хімічно активних органічних газів (провісники освіти озону) і 57% оксидів азоту в містах виділяються з транспортного палива на нафтовій основі.

При додаванні етанолу, що містить кисень, в двигуні відбувається найбільш повне згорання палива і зміст CO зменшується. Дослідження показують, що можна скоротити виділення CO приблизно на 30%, використовуючи автомобілі різних моделей і років випуску.

Діоксид вуглецю (CO₂) - це звичайний нетоксичний продукт горіння палива, але він сприяє виникненню парникового ефекту і загрозу глобального потепління. При спалюванні всіх видів палива на нафтовій основі підвищується вміст діоксиду вуглецю в атмосфері. Застосування поновлюваних видів палива, наприклад етанолу, не приводить до підвищення вмісту діоксиду вуглецю в атмосфері. Діоксид вуглецю, що утворюється в результаті згорання, поглинається в процесі щорічного циклу росту рослин, які використовуються потім для виробництва етанолу. Рослини «вдихають» діоксид вуглецю і натомість «видихають» кисень. Отже, застосування поновлюваного палива, отриманого з рослин, частково компенсує загрозу глобального потепління, обумовлену згоранням бензину, і може привести до істотного скорочення в атмосфері вмісту діоксиду вуглецю в результаті перетворення діоксиду вуглецю в органічну речовину, яка повертається в ґрунт, сприяючи при цьому зниженню її ерозії. Використання етанолу в бензині тягне за собою позитивні наслідки, скорочуючи в атмосфері вміст діоксиду вуглецю. На рис. 20 представлені дані щодо зниження парникового ефекту при застосуванні етанолу з різних сировинних ресурсів в паливах в порівнянні з бензином.

Оксиди азоту (NO^{*}) утворюються при високих температурах горіння. Вони впливають на освіту навколосемного озону (фотохімічний зміг). Завдяки добавці етанолу в бензин знижується температура згорання паливоповітряної суміші в циліндрах двигуна, в результаті чого скорочуються викиди оксидів азоту, а також деяких небажаних компонентів бензину, включаючи олефіни і ароматичні речовини. Деякі дослідження [16-18] показують, що при застосуванні паливних сумішей з етанолом можуть дещо збільшитися викиди оксидів азоту при експлуатації автомобілів в певних (екстремальних) умовах, проте ступінь такого збільшення незначна.

4.3. Стан навколишнього середовища і повітря під час використання оксиненатів

У зв'язку з прийняттям Закону про чисте повітря від 1990 р виникла необхідність виробництва і поширення повністю згорає бензину, збагаченого кисневмісними добавками, наприклад етанолу, в найбільш забруднених містах. З моменту їх введення в січні 1995 року ці «реформульований» є екологічно безпечними повсюдно користуються успіхом - відзначено зниження кількості токсичних викидів в повітря на 28%, викидів летючих речовин на 17% і викидів, що містять азот, приблизно на 2-3%. В результаті тепер у багатьох країнах виступають за використання повністю згорає бензину повсюдно.

Застосування етанолу сприяє зниженню вмісту шкідливих забруднювачів в атмосфері і, отже, зниження витрат, пов'язаних з охороною здоров'я. Навіть якщо послабити злегка стандарти щодо кисню на користь Стандарту поновлюваних палив (США), етанол буде грати життєво важливу роль в оновленій формулі бензину. Програми, проведені в США по збагаченню киснем палива, показали чудові результати вже протягом першого року. Взимку 1992/93 року після введення перших декількох програм в західних штатах США було зафіксовано 50% -ве скорочення викидів СО в порівнянні з попереднім роком. Результати проведення восьми нових каліфорнійських програм показали 80% -ве скорочення шкідливих викидів. Застосування збагаченого киснем палива це більш швидкий і економічний шлях скорочення шкідливих викидів в атмосферу,

Етанол - один з найкращих наявних оксигенатів для боротьби із забрудненням повітря. Застосування етанолу дозволяє знизити забруднення атмосфери, оскільки сприяє рівномірному розподілу бензину, а також завдяки добавкам кисню в процес згоряння знижується кількість шкідливих викидів у відпрацьованих газах автомобілів. При використанні етанолу зменшується кількість всіх забруднювачів, включаючи озон, незгорілих, в тому числі канцерогенних, ароматичних вуглеводнів, монооксиду вуглецю, мікрочастинок і оксидів азоту. Нові марки машин (починаючи з 1990-х років) оснащені бортовими діагностичними системами моніторингу, що

дозволяють проводити аналіз газів з вихлопної труби і випаровуються викидів.

Досягнення в області обчислювальної техніки не тільки дозволили підвищити якість моніторингу за викидами, але також зробили можливим використання паливних сумішей, що містять до 100% етанолу. Такі транспортні засоби при роботі на певних видах палива в стані автоматично визначити концентрацію етанолу в бензині і зробити необхідну регулювання двигуна для підвищення ефективності його роботи та досягнення необхідної якості викидів відпрацьованих газів.

Згідно з оцінкою EPA (Агентства з охорони навколишнього середовища США) щорічно виявляється від 250 до 600 випадків захворювання на рак, викликаних бензином і продуктами його згоряння, що дозволило EPA ідентифікувати бензин як джерело токсичних викидів номер один [19, 12]. На підставі досліджень джерел забруднення повітря за 1996 р EPA в 2002 р підтвердило, що транспортні засоби, які використовують бензин і бензинове вбудоване обладнання, є найбільшими мобільними джерелами шкідливих викидів в атмосферу.

Оскільки етанол виділяє меншу кількість вуглеводнів, оксидів азоту, монооксиду вуглецю, він відповідає вимогам до навколишнього середовища і альтернативного палива.

4.4. Вплив етанолу, метилтретбутилового етеру і бензинових компонентів на довкілля та людину

За рахунок високого рівня виділяються нафтових вуглеводнів місця видобутку нафти, а також майданчики підземних сховищ і нафтопереробні підприємства є джерелами найважливіших екологічних проблем. Хімічні речовини, які виділяються на даних виробничих об'єктах і викликають занепокоєння, - це бензол, толуол, етилбензол, ксилол, всі нафтові вуглеводні і МТБЕ. Бензол надає канцерогенний вплив на організм людини, а всі інші несуть загрозу його здоров'ю. З огляду на токсичність виділяються хімічних компонентів і близькість розташування даних місць до житлового сектору або до джерел питної води, їх потенційний вплив на здоров'я людини може бути дуже високо.

Вплив етанолу, що використовується в якості кисневмісної добавки, на людину можливо при вдиханні і споживанні зараженої ґрунтової води. Джерелами попадання етанолу в повітря є заправка паливом, викиди відпрацьованих газів в атмосферу і парові викиди (випаровування). З огляду на дію проникаючого в дихальні шляхи етанолу на здоров'я людини, а також оцінюючи всю небезпеку отруєння при виділенні парів палива з домішкою етанолу, розглянемо вплив етанолу при випаровуванні вуглеводнів бензину. Збільшення тиску парів бензину з домішкою етанолу за Рейдом (яке є одиницею вимірювання летючості палива), можливо, призведе до збільшення обсягів вуглеводневих викидів, представляючи таким чином велику небезпеку при вдиханні. Проте оцінка випаровуваності бензину з домішкою етанолу і без домішки показала, що зі збільшенням випаровування сумішей бензину випаровується меншу кількість вуглеводнів щодо базового палива. Зростання випаровуваності палива з домішкою етанолу був викликаний підвищенням випаровування етанолу. Зменшення рівня токсичного впливу, можливо, було пов'язано з присутністю в бензині етанолу, який містить меншу кількість вуглеводнів. Вивчення впливу етанолу, який потрапив в кров миші при вдиханні, дозволило припустити, що ті кількості етанолу, які проникають в дихальні шляхи при звичайній заправці паливом, не роблять токсичного впливу на організм людини. можливо, було пов'язано з присутністю в бензині етанолу, який містить меншу кількість вуглеводнів. Вивчення впливу етанолу, який потрапив в кров миші при вдиханні, дозволило припустити, що ті кількості етанолу, які проникають в дихальні шляхи при звичайній заправці паливом, не роблять токсичного впливу на організм людини. можливо, було пов'язано з присутністю в бензині етанолу, який містить меншу кількість вуглеводнів. Вивчення впливу етанолу, який потрапив в кров миші при вдиханні, дозволило припустити, що ті кількості етанолу, які проникають в дихальні шляхи при звичайній заправці паливом, не роблять токсичного впливу на організм людини.

Токсична дія викидів відпрацьованих газів, що є результатом хімічних реакцій бензинових компонентів в присутності етанолу, ще не виявлено. Споживання етанолу призводить до зменшення викидів оксиду вуглецю, летких органічних

сполук і бензолу, але до збільшення вмісту в автомобільних виділених ацетальдегіду і пероксіяцетилніт-рата. Ацетальдегід і пероксіяцетилнітрат не роблять шкідливого впливу на здоров'я людини, а ацетальдегід відносять до числа токсичних забруднювачів атмосфери [26].

Ризик впливу кисневмісних бензинових добавок при споживанні забрудненої води підвищується зі збільшенням відстаней, на які він поширюється, і обсягів викиду. Крім того, бензинові добавки, включаючи МТБЕ, які здатні переміщатися на значні відстані від місць розливу палива, що містить бензол, толуол, етилбензол і ксилол, можливо, не потрапляють в зону спостереження, так як спостереження за бензиновими кислородсодержащими добавками є менш стандартним процесом в порівнянні з наглядом за БТЕК. Отже, ризик впливу МТБЕ вище в порівнянні з бензиновими кислородсодержащими добавками, які не переміщуються на таку відстань. Бензинові кислородсодержащие добавки, що накопичуються в поверхневих водах, наприклад МТБЕ, являють собою більший ризик впливу в разі їх потрапляння в дихальні шляхи. Невдоволення споживанням МТБЕ як бензинової кисневмісної добавки продовжує рости [28-30]. Токсичність МТБЕ стала предметом серйозної полеміки і зовсім недавно була вивчена [26]. Дослідження на лабораторних гризунах показали канцерогенну і ней-ротоксическое вплив МТБЕ.

Бензинові кислородсодержащие добавки, включаючи етанол і метанол, які швидше розчиняються в підземних і наземних водах, очевидно, з більшою ймовірністю утримуються або переміщуються у водному середовищі, що знижує можливість їх випадкового впливу при вдиханні. Крім того, так як швидкість переміщення етанолового потоку нижче в порівнянні з БТЕК, про що буде сказано пізніше, етанол може існувати тільки в присутності інших вуглеводнів, включаючи бензол, які представляють собою дуже високу небезпеку для здоров'я людини [131]. Хронічне вживання етилового спирту у вигляді алкогольних напоїв може вразити печінку і багато інших органів, включаючи серце, надати канцерогенний вплив і супроводжується розвитком фатального алкогольного синдрому.

Проміжні продукти і продукти ферментації етанолу несуть-малу загрозу для здоров'я людини або взагалі не представляють небезпеки. Токсична дія етанолу на

водний світ не обговорюється в даній роботі, так як етанол швидко розкладається в наземних водах, при цьому ризик впливу на водні макроорганізми істотно знижується.

У процесі виробництва, розподілу, зберігання і споживання кисневмісних добавок відбувається їх виділення в атмосферу, поверхневі і ґрунтові води. І хоча більшу частку всіх атмосферних викидів складають оксигенатів, забруднення ґрунтових вод МТБЕ зараз є головною

екологічною проблемою. Джерелами забруднення ґрунтових вод виступають трубопроводи, автозаправні станції, розливи на поверхні землі і особливо підземні резервуари-сховища. В результаті скорочення числа підземних резервуарів-сховищ, а також їх модернізації зменшується кількість підземних резервуарів, що дають витік [12]. МТБЕ був виявлений приблизно в половині ґрунтових вод, куди він потрапив внаслідок витіку підземних сховищ Каліфорнії, США [126]. Зростання споживання етанолу в Бразилії викликало занепокоєння і поклало початок проведення наукових досліджень впливу етанолу на поведінку і переміщення вуглеводнів при підземному бензиновому розливі [13-15].

Багаторазове виявлення МТБЕ в ґрунтових водах спровокувало проведення наукового дослідження, спрямованого на визначення потенційного впливу кислородсодержащої бензинової добавки МТБЕ на навколишнє середовище і на здоров'я людини. Більш повне розуміння причин виникнення і збереження активності МТБЕ в зовнішніх умовах (особливо в підземних водних шарах) з'явиться важливою передумовою для прогнозування поведінки інших бензинових кисневмісних добавок. Поведінка цих добавок у зовнішньому середовищі не описується в науковій літературі в достатній мірі. Тому в цій книзі ми розглянемо поведінку і переміщення МТБЕ в зовнішніх умовах.

Проблема забруднення ґрунтових вод МТБЕ розглядалася в якості основної при проведенні дослідження, яке було направлено на вивчення поведінки 60 летючих органічних реагентів в дрібно залягають ґрунтових водах, в якому взяли участь 16 штатів США. МТБЕ був другим з числа найбільш часто зустрічаються з'єднань і виявлений в 27% проб. Велика частина проб (79%), отриманих з Денвера (штат

Колорадо), містила МТБЕ, але тільки мала частка проб (1,3%), взята з мілководдя сільській місцевості, була забруднена. МТБЕ був виявлений також в свердловинах питної води: 0,3-1,2% громадських колодязів питної води, які були протестовані в Каліфорнії, містили МТБЕ [16]. Знаходження МТБЕ в питній воді викликало інтенсивну полеміку з питання впливу МТБЕ і інших оксигенатів на організм людини.

Поверхневі води - водосховища і озера, в основному використовуються в рекреаційних цілях, також легко схильні до забруднення МТБЕ. Моніторинг поверхневих вод Каліфорнії (в основному озер і водосховищ) показав, що 47% з 105 апробованих водних об'єктів містили 5-14 мкг / л МТБЕ, які були виявлені як мінімум в одній вибірці приблизно протягом року [16]. Джерела зараження МТБЕ озер були визначено. Гем не менше в результаті проведення окремого дослідження було виявлено, що можливим джерелом зараження МТБЕ озер громадського користування виступали човни і особисті судна.

Потенційний вплив МТБЕ на здоров'я людини, його слабо виражений характерний смак і запах, а також рухливість і збереження активності дозволяють віднести цю хімічну сполуку до числа забруднювачів, що викликають занепокоєння. Рухливість МТБЕ в підземних горизонтах обумовлена його високу розчинність в воді, низькою сорбцією з'єднань, а також його слабким біологічним розкладанням. МТБЕ є більш легкоподвіжних з'єднанням у порівнянні з БТЕК, і в ході польового дослідження була відзначена його здатність переміщатися зі швидкістю потоку підземних вод [13]. Більш великий аналіз забруднених водоносних шарів у Флориді показав, що довжина і ширина поширення забруднення МТБЕ перевищують довжину і ширину забруднення бензолом [13]. Середня довжина поширення МТБЕ (концентрацією 10 мкг / л) в водоносних шарах Флориди становила 43 м, бензолу -35 м. Проведений аналіз концентрації забруднювачів, що містяться в цих відносинах шарах, показав, що довжина поширення МТБЕ і бензолу повільно зменшується з однаковою швидкістю. Проводячи аналогію між розмірами розливів МТБЕ і бензолу, а також з огляду на однакову швидкість проходження процесу біологічного розкладання цих сполук, можна прийти до висновку, що МТБЕ, так само як і бензол,

стійкий до анаеробного розкладання і до впливу мікроорганізмів [13]. В ході польових і лабораторних випробувань була встановлена здатність МТБЕ до дуже повільного розкладання [13-14], проте в даний момент немає статистики показників такого біорозпаду. містяться в цих відносинах шарах, показав, що довжина поширення МТБЕ і бензолу повільно зменшується з однаковою швидкістю. Проводячи аналогію між розмірами розливів МТБЕ і бензолу, а також з огляду на однакову швидкість проходження процесу біологічного розкладання цих сполук, можна прийти до висновку, що МТБЕ, так само як і бензол, стійкий до анаеробного розкладання і до впливу мікроорганізмів. В ході польових і лабораторних випробувань була встановлена здатність МТБЕ до дуже повільного розкладання [13-14], проте в даний момент немає статистики показників такого біорозпаду. містяться в цих відносинах шарах, показав, що довжина поширення МТБЕ і бензолу повільно зменшується з однаковою швидкістю. Проводячи аналогію між розмірами розливів МТБЕ і бензолу, а також з огляду на однакову швидкість проходження процесу біологічного розкладання цих сполук, можна прийти до висновку, що МТБЕ, так само як і бензол, стійкий до анаеробного розкладання і до впливу мікроорганізмів [13]. В ході польових і лабораторних випробувань була встановлена здатність МТБЕ до дуже повільного розкладання , проте в даний момент немає статистики показників такого біорозпаду. а також з огляду на однакову швидкість проходження процесу біологічного розкладання цих сполук, можна прийти до висновку, що МТБЕ, так само як і бензол, стійкий до анаеробного розкладання і до впливу мікроорганізмів [18]. В ході польових і лабораторних випробувань була встановлена здатність МТБЕ до дуже повільного розкладання, проте в даний момент немає статистики показників такого біорозпаду. а також з огляду на однакову швидкість проходження процесу біологічного розкладання цих сполук, можна прийти до висновку, що МТБЕ, так само як і бензол, стійкий до анаеробного розкладання і до впливу мікроорганізмів [13]. В ході польових і лабораторних випробувань була встановлена здатність МТБЕ до дуже повільного розкладання [13-14], проте в даний момент немає статистики показників такого біорозпаду.

Стійкість МТБЕ до повної мінералізації (окислення до освіти діоксиду

вуглецю і води) мікроорганізмами відзначалася як в аеробного [21], так і в анаеробної середовищі [12-14]. Результати дослідження [12], представлені в табл. 20, показують, що більшість ефірних оксигенатів, що містять розгалуження третього або четвертого порядку, включаючи МТБЕ, не розпадаються в анаеробної осадової масі. Аналогічним чином третбутиловий спирт, який є проміжним продуктом процесу розкладання МТБЕ, також стійкий до впливу мікроорганізмів [12, 14, 15], він був виявлений в ґрунтових водах, заражених МТБЕ [19]. Навпаки, етанол має неразветвленную ланцюг і швидко розкладається в анаеробних осадових масах. Встановлено, що спирти з неразветвленной ланцюгом, кетони, складні ефіри і аналоги МТБЕ з неразветвленной

ланцюгом, наприклад метилбутиловий ефір, розкладаються в багатьох анаеробних умовах [13]. Так як здатність до розкладання зазвичай знижується зі збільшенням числа розгалужень в молекулі, кисень органічні сполуки з великим числом розгалужень, включаючи МТБЕ, мають більший період утримання в зовнішньому середовищі.

Висновки до розділу

Незважаючи на те що використання етилового спирту як кисневмісної добавки є кращим, нами був розглянутий і метанол. Метанол виробляють з природного газу або вугілля, він відомий також як деревне спирт. Це висококоррозійное речовина, випаровуваність якого вище, ніж у етанолу, він надає більш руйнівний вплив на пластмасові та гумові деталі системи подачі палива.

Етилтретбутиловий і метилтретбутиловий ефіри є високооктановими низколетучими компонентами кисневмісного палива, вони можуть бути отримані взаємодією етанолу або метанолу з ізобутіленом. Дозволено додавати МТБЕ в неетилований бензин в кількості, що не перевищує 15% (об.), ЕТБЕ-до 17% (об.). Гарантійні зобов'язання багатьох автомобільних компаній не поширюються на автомобілі при застосуванні палив на основі метанолу, проте всі вони схвалюють використання бензину, що містить етанол. В даний час в усьому світі вводяться

обмеження на споживання МТБЕ, що викликано збільшеною стурбованістю забруднення водних ресурсів МТБЕ в районах, в яких відбулися розлив і витоку МТБЕ з резервуарів.

Виявлення та накопичення МТБЕ в підземних водах, а також вилучення з ужитку даної кисневмісної бензинової добавки в США з 2006 р викликали необхідність вивчення інших видів оксигенатів бензину, включаючи етанол. Так як до складу кисневмісного бензину може входити етанол в високих концентраціях, який повністю розчиняється у воді, етанол в великих кількостях може бути виявлений в ґрунтових водах, в які потрапив бензин. Етанол швидко поширюється в ґрунтових водах і стає основним розчинним забруднювачем, лежачим в нижніх шарах зливу. Абіотичні процеси придушення активності підземних забруднювачів, включаючи сорбцію, випаровування і абиотическое розкладання, не приведуть до значного зменшення рухливості або до втрат етанолу в підземних водоносних пластах.

Так як швидкість процесів біологічного розкладання зменшується зі збільшенням розгалуження вуглеводневого ланцюга, кисень органічні сполуки з великим розгалуженням вуглеводневої ланцюга, включаючи МТБЕ, мають велике час перебування у зовнішньому середовищі. Структурні характеристики етанолу, навпаки, сприяють швидкому проходженню процесу біологічного розкладання. Етанол - природний проміжний продукт, який виробляється в процесі бродіння органічних речовин в безкисневому середовищі і піддається швидкому розкладанню під впливом будь-яких чинників навколишнього середовища (температура, кислотність і тиск), які підтримують активність мікроорганізмів. Мікроорганізми, які беруть участь у метаболізмі етанолу, всюди поширені в зовнішньому середовищі, і порівняно висока швидкість проходження процесів розкладання етанолу була відзначена як в аеробних, так і в анаеробних умовах. Таким чином, етанол є з'єднанням, схильним до швидкого розпаду в наземних і підземних водах.

В цілому можна зробити висновок, що етанол є екологічно безпечною кисневмісною добавкою до бензину, однак слід враховувати відсутність польових даних про поведінку і переміщенні бензину з розведеним етанолом в заражених

грунтових водах.

Використання автомобілів призводить до забруднення атмосфери за рахунок випаровування бензинових компонентів і викидів відпрацьованих газів. Виділення вуглеводнів, потенційних продуктів їх окислення і оксидів азоту сприяє утворенню озону в результаті проходження реакцій фотоокислення. Висока концентрація озону може викликати проблеми зі здоров'ям і привести до загибелі врожаю. Крім того, неповне згоряння вуглеводнів в автомобільних двигунах призводить до утворення чадного газу, який також може справити негативний вплив на здоров'я людини.

РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ

5.1 Аналіз умов праці

Аналіз і оцінка стану умов та безпеки праці – це обов'язкова складова роботи керівництва адміністративно-територіальної одиниці, галузі, підприємства (підрозділу) щодо планування відповідних заходів з охорони праці. На підприємстві аналіз і оцінка стану умов та безпеки праці здійснюється на підставі наступних загальних показників:

- рівень виробничого травматизму;
- рівень професійних захворювань пов'язаних з умовами праці;
- кількість працівників, що працюють в умовах, які не відповідають санітарно-гігієнічним нормам;
- кількість обладнання, що не відповідає вимогам нормативних актів про охорону праці;
- кількість технологічних процесів, що не відповідають вимогам нормативно-правових актів з охорони праці;
- кількість будівель та споруд, технічний стан яких не відповідає будівельним нормам і правилам;
- забезпечення працівників засобами індивідуального захисту;
- забезпеченість працівників санітарно-побутовими приміщеннями;
- витрати на покращення стану безпеки, гігієни праці та виробничого середовища;
- витрати на відшкодування збитків потерпілим від нещасних випадків та професійних захворювань, що пов'язані з умовами праці;

5.1.1. Організація робочого місця

Організація робочого місця — це система заходів щодо його планування, оснащення засобами і предметами праці, розміщення їх в певному порядку. Продуктивність праці робітника залежить і від правильної організації його робочого місця.

Організація робочого місця передбачає:

- правильне розміщення робочого місця у виробничому приміщенні;
- вибір ергономічно обґрунтованого робочого положення, виробничих меблів з урахуванням характеристик людини;
- раціональну компоновку обладнання на робочих місцях;
- урахування характеру й особливостей трудової діяльності [70].

Параметри лабораторії, в якій проводились дослідження: ширина $a = 7$ м, довжина $b = 10$ м, висота $h = 8$ м. Площа приміщення S становить 70 м², а об'єм $V = 560$ м³.

Оскільки кімната налічує 11 робочих місць, а за нормою на одного працівника мінімальна площа виробничого приміщення повинна становити не менше $4,6$ м², а об'єм - 15 м³, так як встановлене обладнання на робочих місцях для проведення аналізу не містить ВДТ, тож можна зробити висновки, що умови праці з організації робочого місця є оптимальними.

5.1.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників

Основні шкідливі та небезпечні виробничі чинники, що діють на інженера випробувальної лабораторії на його робочому місці:

- наявність шкідливих хімічних речовин;
- підвищений рівень шуму на робочому місці;
- підвищений рівень виникнення вибуху;
- підвищений рівень ураження електричним струмом;
- підвищена температура обладнання, матеріалів.

5.1.3. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників, що діють на робочому місці суб'єкта.

Найбільш небезпечним виробничим чинником, що діє на робочому місці з-поміж наведених вище є наявність шкідливих хімічних речовин в повітрі робочої зони.

Мікроклімат робочої зони

Мікроклімат виробничих приміщень — це умови внутрішнього середовища цих приміщень, що впливають на тепловий обмін працюючих з оточенням. Як фактор виробничого середовища, мікроклімат впливає на теплообмін організму людини з цим середовищем і, таким чином, визначає тепловий стан організму людини в процесі праці.

Мікрокліматичні умови виробничих приміщень характеризуються такими показниками:

- Температура повітря;
- Відносна вологість;
- Швидкість руху повітря;

Згідно з вимогами норм та стандартів категорія тяжкості робіт, що виконуються в лабораторії є легкою.

Таблиця 5.1.

Порівняльна характеристика фактичних значень параметрів мікроклімату із встановленими санітарними нормами в холодну пору року

Показник	Санітарна норма	Фактичне значення в лабораторії
Температура повітря, °С	16-24	20
Відносна вологість	40-60	50-55
Швидкість руху повітря, м/с	0,1-0,3	0,1

Таблиця 5.2

Оптимальні і припустимі норми температури, відносної вологості повітря і швидкості руху повітря в робочій зоні виробничих приміщень для категорії робіт

Па

Період року	Температура повітря, °С		Відносна вологість повітря, %		Швидкість руху повітря, м/с	
	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима	Оптимальна	Допустима
1	2	3	4	5	6	7
Холодний	18-20	15-24	60-40	Не більше 75	0,2	не більше 0,3
Теплий	21-23	17-27	60-40	60 - при 26°С	0,3	0,2-0,4
Існуючі умови на робочому місці	15-27		40-75		0,1	

Освітлення.

Освітлення має відповідати низці нормативних вимог, а саме: бути рівномірним, достатнім, не повинно створювати контраст та не засліплювати очі. Освітлення буває природним, штучним і спільним: найбільш сприятливе для організму – природне освітлення.

Спільне освітлення – це освітлення, при якому одночасно використовуються природне та штучне світло.

Небезпека ураження електричним струмом.

Через необережність чи інші випадки, людина може доторкнутися до частин,

які передають електричний струм. Невміле користування електричними приладами, а також несправність цих приладів призводить до ураження електричним струмом. Дія струму на організм людини залежить від типу струму, напруги, тривалості його проходження, шляху проходження, ідивідуальних особливостей і оточуючого середовища.

Сила струму, що проходить крізь тіло, прямо пропорційна його напрузі й зворотно пропорційна опорю шкіряних покривів і предметів, які є між постраждалим і земною поверхнею. Залежно від наслідків ураження електричні травми можна поділити на п'ять ступенів:

I ступінь - судомне, ледве відчутне скорочення м'язів;

II ступінь - судомне скорочення м'язів без втрати свідомості;

III ступінь - судомне скорочення м'язів, яке супроводжується втратою свідомості;

IV ступінь - втрата свідомості і порушення серцево-судинної діяльності та дихання;

V ступінь - стан клінічної смерті.

Електрична мережа в хімічній лабораторії має наступні характеристики: кількість фаз – 1, вид струму – змінний, напруга – 220 В, частота струму – 50 Гц.

5.2. Розробка заходів з охорони праці

Заходи щодо безпеки і поліпшення умов праці на галузевих об'єктах розробляються службами охорони праці за основними напрямками господарської діяльності.

Всі заходи щодо охорони праці включаються в колективний договір і угоду з охорони праці між адміністрацією і профспілковою організацією.

5.2.1. Нормалізація повітря робочої зони

Вентиляція.

Задачею вентиляції є забезпечення чистоти повітря і заданих метеорологічних умов у виробничих приміщеннях. Вентиляцією називають організований і регульований повітрообмін, що забезпечує видалення з приміщення забрудненого повітря і подачу на його місце свіжого.

За способом переміщення повітря розрізняють системи природної і механічної вентиляції.

При природній вентиляції переміщення повітря здійснюється за рахунок різниці температур зовнішнього повітря і повітря в робочій зоні (тепловий напір) чи за рахунок вітру (вітровий напір).

При природній організованій вентиляції повітря подається в зону з найменшим утворенням шкідливих речовин, а видаляється з зони з їхньою найбільшою концентрацією.

При неорганізованій вентиляції надходження повітря в робочу зону здійснюється за рахунок витиснення теплого повітря зовнішнім повітрям через вікна, двері, кватирки, щілини і т.д.

5.2.2. Виробниче освітлення

Слід відмітити особливо важливу роль в життєдіяльності людини природного освітлення, його ультрафіолетової частини спектру. Природне освітлення стимулює біохімічні процеси в організмі, поліпшує обмін речовин, загартовує організм, йому властива протибактерицидна дія тощо. У зв'язку з цим при недостатньому природному освітленні в умовах виробництва санітарно-гігієнічні нормативи вимагають у системі штучного освітлення застосовувати джерела штучного світла з підвищеною складовою ультрафіолетового випромінювання – еритемні джерела світла.

Спроможність зорового сприйняття визначається енергетичними, просторовими, часовими та інформаційними характеристиками сигналів, що надходять до людини. Видимість об'єкту залежить від властивості ока, а також

освітлення (або власного світла об'єкту).

5.2.3. Електробезпека

З метою забезпечення електробезпеки на робочому місці всі металеві частини електроустановок, які знаходяться під напругою, повинні бути заземлені шляхом з'єднання з нульовим проводом мережі.

Заземленими мають бути: корпуси електрифікованих машин, електродвигуни, електрокалорифери, переносні електроприймачі, електроінструмент, металеві каркаси та кожухи розподільчих щитів та силових шаф, корпуси пускових і захисних апаратів, металева освітлювальна та опромінювальна апаратура, металева ізоляція кабелів, сталеві труби для електропроводки та ін.

Як природні заземлювачі використовуються прокладені в ґрунті водопровідні та інші металеві трубопроводи (окрім трубопроводів горючих рідин, горючих і вибухонебезпечних газів, а також трубопроводів, покритих ізоляцією для захисту від корозії), труби артезіанських свердловин, металеві конструкції та арматура залізобетонних будинків та споруд, які мають з'єднання з землею, свинцеві оболонки кабелів, прокладених у ґрунті.

5.3. Пожежна безпека

Пожежна безпека – стан об'єкту, при якому з встановленою імовірністю виключається можливість виникнення і розвитку пожежі і дії на людей небезпечних факторів пожежі, а також забезпечення захисту матеріальних цінностей .

Існує 5 класів пожеж [62]:

- клас А – пожежі твердих речовин, переважно органічного походження, горіння яких супроводжується тлінням (деревина, текстиль, папір);
- клас В – пожежі горючих рідин або твердих речовин;
- клас С – пожежі газів;
- клас Д – пожежі металів та їх сплавів;
- клас (Е) – пожежі, пов'язані з горінням електроустановок.

Крім перерахованих параметрів, також береться до уваги категорія приміщень за вибухопожежною та пожежною небезпекою.

У Відділі контролю якості зберігається велика кількість горючих вибухонебезпечних речовин, які відносяться до категорії В – пожежонебезпечних виробництв. За правилами розміщення електроустановок приміщення відносяться до класу В-1б, оскільки роботи з горючими і вибухонебезпечними речовинами проводяться у витяжних шафах без застосування відкритого вогню і відкритих нагрівальних пристроїв. [17].

Для запобігання виникненню пожеж необхідно передбачити наступні заходи:

- ретельна ізоляція всіх струмоведучих провідників до робочих місць;
періодичний огляд і перевірка ізоляції;
- суворе дотримання норм протипожежної безпеки на робочому місці.

Проводяться організаційно-технологічні заходи (заборона паління, інструктаж).

У приміщенні лабораторії знаходиться 4 шт. вогнегасників типу ВП-5 (ДСТУ 3675). Це порошкові вогнегасники. Цифра 5 означає масу вогнегасної речовини у кілограмах, що міститься у його корпусі. Порошкові вогнегасники призначені для гасіння легкозаймистих речовин та горючих речовин, лужних та лужноземельних металів та їх карбідів, електроустановок під напругою.

Така кількість вогнегасників відповідає вимогам ISO3941-87, якими передбачене обов'язкова наявність двох вогнегасників на 100 м² площі підлоги для приміщень.

На рис. 5.1. наведений план евакуації з лабораторії у випадку пожежі.

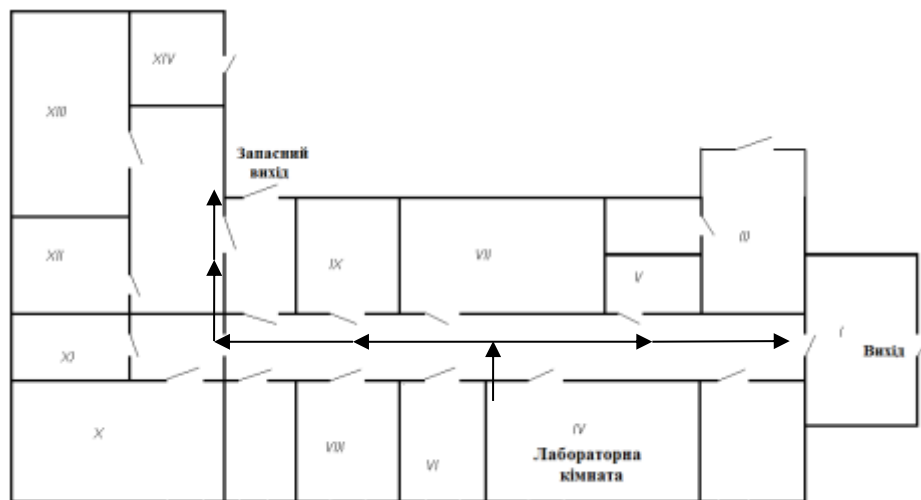


Рис. 5.1. План евакуації у випадку пожежі

5.4. Розрахункова частина

Вибір засобів пожежної сигналізації

У приміщеннях вибухонебезпечних об'єктів (лакофарбових складах, складах палива, котельнях, елеваторах) можливі вибухи і вибухове дефлаграційне горіння, у всьому об'ємі.

Вибухонебезпечне середовище на виробничих приміщеннях можуть утворити: суміші парів палива, бензинів, лакофарбових матеріалів, спиртів та інших речовин з повітрям або іншими окисниками.

Первинні засоби пожежегасіння призначені для ліквідації невеликих осередків пожеж, а також для гасіння пожеж у початковій стадії їхнього розвитку силами персоналу об'єкта до прибуття підрозділів пожежної охорони.

До первинних засобів пожежегасіння відносяться: *вогнегасники, *пожежний інвентар (бочки з водою, пожежні відра, ящики з піском, совкові лопати, протипожежні покривала) та *пожежний інструмент (гаки, ломи, сокири тощо). Вогнегасники та пожежний інвентар повинні мати червоне пофарбування, а бочки з водою та ящики з піском ще й відповідні надписи білою фарбою. Пожежний інструмент фарбується у чорний колір.

Найчастіше як первинні засоби пожежегасіння використовують вогнегасники.

Залежно від речовин, що входять до заряду вогнегасників, останні поділяються на такі типи: *водяні, *водопінні, *вуглекислотні, *порошкові.

Вогнегасники випускаються двох видів: переносні та пересувні. Переносні вогнегасники повинні важити не більше 20 кг. Пересувні вогнегасники обладнані колесами. Маса спорядженого пересувного вогнегасника не перевищує 450 кг.

Таблиця 5.3.

Технічні характеристики переносних і пересувних вогнегасників

Тип вогнегасника	Вогнегасна спроможність (площа гасіння осередку, м ²) щодо класів пожеж		Час приведення в дію (не більше), сек.	Тривалість подавання вогнегасної речовини (мінімальна), сек.	Довжина струменя вогнегасної речовини (мінімальна), м	Маса вогнегасника (повна), кг	Діапазон температур експлуатації, °С
	А	В					
Переносні вогнегасники							
ВВ-9	4,78	1,76	5	45±5	4,5	15,5	+5...+50
ВВП-9	4,7	1,1	5	60±5	6,0	14,0	+5...+45
ВВК-5	0,9	0,41	5	15	4,5	13,5	-40...+50
ВВК-2	—	0,41	5	15	1,5	7,0	-40...+50
ВП-9	25,34	5,75	5	14±2	4,0	17,2	-20...+50
ВП-5	7,59	1,76	5	15±3	5,0	9,5	-50...+50
ВП-2	4,78	0,41	5	10±2	2,5	3,7	-40...+50
Пересувні вогнегасники							
ВВП-100	40,29	6,5	10	90±10	6,5	155	5...50
ВП-100	83,27	7,10	10	45—60	11,0	180	-35...+50
ВВК-28	4,78	2,27	5	20	6,0	73	-40...+50
ВВК-56	12,26	4,52	5	50	6,0	245	-40...+50

Норми оснащення порошковими вогнегасниками виробничих і складських приміщень промислових підприємств

№ з/п	Гранична площа, що захищається, кв.м	Клас можливої пожежі	Мінімальна кількість порошкових вогнегасників																					
			Переносний вогнегасник із зарядом вогнегасної речовини, кг						Пересувний вогнегасник із зарядом вогнегасної речовини, кг															
			5	6	8	9	12	20	50	100	150	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1. Приміщення категорій А, Б, а також В з наявністю горючих газів і рідин																								
1.1	До 25	A, B, C, (E)	2	2	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.2	25...50	A, B, C, (E)	3	3	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.3	50...150	A, B, C, (E)	4	4	3	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.4	150...250	A, B, C, (E)	6	6	4	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.5	250...500	A, B, C, (E)	8	8	6	6	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.6	500...1000	A, B, C, (E)	16	16	12	12	8	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1.7	понад 1000	A, B, C, (E)	На першу 1000 кв. м площі кількість вогнегасників згідно з пунктом 1.6 цієї таблиці, на кожні наступні: 50 кв. м - згідно з п.1.2, 150 кв. м - згідно з п.1.3, 250 кв. м - згідно з п.1.4, 500 кв. м - згідно з п.1.5, 1000 кв. м - згідно з п.1.6 цієї таблиці.																					
2 Приміщення категорій В за відсутності горючих газів і рідин																								
2.1	До 50	A, (E)	2	2	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.2	50...100	A, (E)	3	3	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.3	100...300	A, (E)	4	4	3	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.4	300...500	A, (E)	6	6	4	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.5	500...1000	A, (E)	9	9	7	7	5	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.6	понад 1000	A, (E)	На першу 1000 кв. м площі кількість вогнегасників згідно з пунктом 2.5 цієї таблиці, на кожні наступні: 50 кв. м - згідно з п.2.1, 100 кв. м - згідно з п.2.2, 300 кв. м - згідно з п.2.3, 500 кв. м - згідно з п.2.4, 1000 кв. м - згідно з п.2.5 цієї таблиці.																					
3 Приміщення категорій Г																								
3.1	До 50	B, C	2	2	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.2	50...100	B, C	3	3	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.3	100...300	B, C	5	5	3	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.4	300...500	B, C	7	7	4	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.5	500...1000	B, C	11	11	7	7	5	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.6	понад 1000	B, C	На першу 1000 кв. м площі кількість вогнегасників згідно з пунктом 3.5 цієї таблиці, на кожні наступні: 50 кв. м - згідно з п.3.1, 100 кв. м - згідно з п.3.2, 300 кв. м - згідно з п.3.3, 500 кв. м - згідно з п.3.4, 1000 кв. м - згідно з п.3.5 цієї таблиці.																					
4 Приміщення категорій Г; Д																								
4.1	До 50	A, (E)	2	2	1	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.2	50...150	A, (E)	3	3	2	2	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.3	150...500	A, (E)	4	4	3	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.4	500...1000	A, (E)	6	6	4	4	3	2	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.5	понад 1000	A, (E)	На першу 1000 кв. м площі кількість вогнегасників згідно з пунктом 4.4 цієї таблиці, на кожні наступні: 50 кв. м - згідно з п.4.1, 150 кв. м - згідно з п.4.2, 500 кв. м - згідно з п.4.3, 1000кв.м - згідно з п.4.4 цієї таблиці.																					

Склад легкозаймистих речовин має площу $400 \text{ м}^2 = 40 \times 10 \text{ м}$. Категорія приміщення складу — Б, а клас можливої пожежі — В. Враховуючи наявність великої кількості легкозаймистих речовин, а відтак значний розмір осередку можливої пожежі, доцільно встановити для захисту даного приміщенні пересувний порошковий вогнегасник ВП-100 місткістю 100л (за рекомендаціями таблиці 2). При цьому, оскільки в складі не передбачається постійна присутність людей, цей пересувний вогнегасник слід встановити ззовні біля вхідних дверей складу, не порушуючи вимогу стосовно того, що відстань від можливого осередку пожежі до місця розташування вогнегасника не повинна перевищувати 30 м.

Висновки до розділу

Проведений аналіз умов праці в приміщенні робочої зони. Вказані способи захисту при взаємодії з шкідливими речовинами та вказаний шлях евакуації при НС.

Проведений розрахунок кількості вогнегасників на задану площу складського приміщення для легкозаймистих речовин.

ВИСНОВКИ

Сьогодні у всіх розвинених країнах оксигенати розглядаються як основна альтернатива металоорганічного антидетонатора та високооктанових ароматичних компонентів бензинів. Введення оксигенатів до складу моторних палив дозволяє вирішити такі задачі:

- поліпшити експлуатаційні властивості нафтових палив, в першу чергу підвищити їх детонаційну стійкість, так як збільшення концентрації кисню в паливі знижує теплоту згоряння паливоповітряної суміші, відбувається більш швидке відведення тепла з камери згоряння, і в результаті знижується максимальна температура горіння;

- скоротити витрату нафти на виробництво моторних палив. Заміщення вуглеводнів на оксигенати дозволяє заощадити приблизно півтора-два обсяги нафти, так як на виробництво 1 т моторного палива витрачається від 1,5 до 2 т нафти (в залежності від глибини переробки).

- оксигенати знижують вміст токсичних речовин у відпрацьованих газах, збільшуючи повноту згоряння палив. Наприклад, введення оксигенатів 2% кисню в склад палива знижує вміст у відпрацьованих газах монооксиду вуглецю (чадного газу) і незгорілих вуглеводнів на 7-10%, покращуючи таким чином екологічні властивості моторних палив.

МТБЕ добре розчиняється у вуглеводнях і меншою мірою, в порівнянні зі спиртами, вимивається водою, а також не виділяється з бензину при низьких температурах. Незважаючи на меншу, ніж у бензинів масову енергоємність (38,2 і 42,5 МДж/кг відповідно) потужні характеристики двигуна практично не змінюються, а витрати бензину зменшуються на 7%. Температура холодного запуску двигуна зменшується на 8-15°C і, як наслідок, запобігання обмерзанню карбюратора, а також поліпшуються миючі та інші експлуатаційні властивості бензину.

Досліджено, що палива з більшим вмістом етанолу є менш стабільними та більше піддаються зовнішнім факторам, таким як розшарування.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. ГОСТ 33872-2016. Биэтанол топливный денатурированный. Технические условия.[Дата введения 01.01.2018] Изд. Офіц.. Москва, 2016. 7 с.
2. Біоетанол: валюту зекономить і довкілля збереже. *Дзеркало тижня*. 2001 1 - 7 грудня. №47 (371).
3. Стратегічне завдання: стати рапсовим Кувейтом. *Дзеркало тижня*. 2008 22 - 28 листопада. № 44 (723).
4. Валакин В. П. Одержання синтетичного етилового спирту. Москва: Хімія, 1976. 115 – 132 с.
5. Юкельсон И. Ю. Технология основного органического синтеза. Москва: Химия, 1968 р. 142 – 158 с.
6. Паушкин Я. М. Нефтехимический синтез у промисловості. Москва: Наука, 1966 р. 96 с.
7. Бородіна О., Шевчишин М. Біопаливо: європейські уроки для України. *Агроперспектива*. 2008. №8 (104).
8. Джатдоева М.Р. Теоретические основы прогрессивных технологий. Химический раздел. - Ессенуки: ЕГИЭиМ, 1998. 78 с.
9. Воскобійник Ю.П. Проблеми виробництва та формування ринку біопалива в Україні / ННЦ «Інститут аграрної економіки». 2010.
10. Святченко С.І. Економічні розрахунки витрат при виробництві біопалива / Вісник ЦНЗ АПВ Харківської області. 2010. №8. 274-279 с.
11. Гуцалюк В.М. Гулий І.С., Рябцев Г.Л. Првапораційне розділення однорідних систем. *Харчова промисловість*. 2000. Вип.45 (додаток). 44с.
12. Ballweg A.H., Brusckhe H.E.A., Schneider W., Tusel G.F. 5-th Int. Symp. On Alcohol Fuel Technology, Aukland, New Zeland, 1982.
13. Balat M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. *Energ. Convers Manag.*, 2011. V/52. P.858 - 875.

14. Ethanol production from hexoses, pentoses, and dilute-acid hydrolyzate. Sues A. [et al]. FEMS, 2005. V.5. P.669 - 676.
15. Иммобилизованній биокатализатор для получения этанола из пентоз: пат. 2391402 Российская Федерация: МПК6 C12N 11/02, C12P 7/08. №2008135918/13; заявл.05.09.2008; опубл.10.06.2010, Бюл.№16. – 14 с.
16. Пурыгин П.П. Желонкин Ю.Л., Боронец Т.Ю. Определение токсичности и антиоксидантной активности биомассы спироурины платенсис и лекарственных форм на её основе. Вестник СамГУ. Естественнонаучная серия. 2007. Т.56. №6. 393 – 400 с.
17. В.М.Стабников, П.М.Мальцев, I.М.Ройтер, Б.Д.Метюшов; під ред.. В.М.Стабникова. Этиловый спирт. Київ: Державне видавництво технічної літератури УРСР, 1959. 336 с.
18. Карнов С. А., Кунашев Л. Х., Царев А. В. и др. Применение алифатических спиртов в качестве экологически чистых добавок в автомобильные бензины. Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело». 2006.
19. Дубовкин Н. Ф., Брещенко Е. М. Легкие моторные топлива и их компоненты: Справочник. Москва: Химия, 1999. 479 с.
20. Карнов С. А. Автомобильные бензины с биоэтанолом // Наука и жизнь. 2008. № 4. 131 – 133 с.
21. Сайдахмедов С. И. Разработка антидетонационных кислородсодержащих композиций на базе местных сырьевых ресурсов Республики Узбекистан. Дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2008. 134 с.
22. Карнов С. А. Региональные аспекты производства автомобильных бензинов на основе продуктов переработки газового конденсата. Нефтепереработка и нефтехимия. 2006. № 11. 14 — 19 с.
23. Марине Ш. Перегонка и ректификация в спиртовой промышленности. Москва: Ленинград: Снабтехиздат, 1934. 487 с.
24. Фремель В. Б. Спиртовая промышленность. 1936. № 7.
25. Стабников В. Н. Перегонка и ректификация спирта. Москва: Пищепромиздат, 1962. 503 с.
26. Добросердов Л. Л. Труды Ленинградского технологического института пищевой

промышленности. 1958. Т. XV.

27. Даниленко Т. В. Разработка топливных композиций бензинов с добавлением алифатических спиртов. дис. ... канд. техн. наук. Москва: РГУ нефти и газа им. И. М. Губкина, 2005. 155 с.

28. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: Справочник. Ленинград: Химия, 1979. 376 с.

29. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества свойства и применение. Ленинград: Химия, 1975. 248 с.

30. Русанов А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: Химия, 1992. 280 с.

31. Баранник В. П., Емельянов В. Е., Макаров В. В. Этиловый спирт в моторном топливе. Москва: ООО «РАУ-Университет», 2005. 90 – 107 с.

32. Біоетанол: валюту зекономить і докїлля збереже. *Дзеркало тижня*. 2001 1 - 7 грудня. №47 (371).

33. Стратегїчне завдання: статї рапсовим Кувейтом. *Дзеркало тижня*. 2008 22 - 28 листопада. № 44 (723).

34. Валакин В. П. Одержання синтетичного етилового спирту. Москва: Хїмїя, 1976. 115 – 132 с.

35. Юкельсон И. Ю. Технология основного органичного синтезу. Москва: Химия, 1968 р. 142 – 158 с.

36. Паушкин Я. М. Нефтихимический синтез у промисловостї. Москва: Наука, 1966 р. 96 с.

37. Бородїна О., Шевчишин М. Біопаливо: європейські уроки для України. *Агроперспектива*. 2008. №8 (104).

38. Джатдоева М.Р. Теоретические основы прогрессивных технологий. Химический раздел. - Ессенуки: ЕГИЭиМ, 1998. 78 с.

39. Воскобїйник Ю.П. Проблеми виробництва та формування ринку біопалива в Україні / ННЦ «Інститут аграрної економїки». 2010.

40. Святченко С.І. Економїчні розрахунки витрат при виробництві біопалива / Вісник ЦНЗ АПВ Харківської області. 2010. №8. 274-279 с.

41. Гуцалюк В.М. Гулий І.С., Рябцев Г.Л. Првапораційне розділення однорідних систем. Харчова промисловість. 2000. Вип.45 (додаток). 44с.
42. Ballweg A.H., Brusckke H.E.A., Schneider W., Tusel G.F. 5-th Int. Symp. On Alcohol Fuel Technology, Aukland, New Zeland, 1982.
43. Balat M. Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: a review. *Energ. Convers Manag.*, 2011. V/52. P.858 - 875.
44. Ethanol production from hexoses, pentoses, and dilute-acid hydrolyzate. Sues A. [et al]. *FEMS*, 2005. V.5. P.669 - 676.
45. Иммобилизованній биокатализатор для получения этанола из пентоз: пат. 2391402 Российская Федерация: МПК6 C12N 11/02, C12P 7/08. №2008135918/13; заявл.05.09.2008; опубл.10.06.2010, Бюл.№16. – 14 с.

Додаток 1.

06.2020
- АЛН - 000107
ГТУ ДПР
А95 МАХХ 95
А95

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ»
вул. Софії Антал, 11, м. Київ, Україна, 03110
Код ЄДРПОУ 24812228 ІПН 24812226506
Випробувальна лабораторія ТОВ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ», 08600, Київська обл., смт. Калнівка, вул. Залізнична, 164-а

ПАСПОРТ ЯКОСТІ № 383 від «30» червня 2020 р.

Бензин автомобільний МАХХ 95 А-95-Євро5-Е5

ДСТУ 7687:2015 та Технічний регламент щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив АТ «ORLEN Lietuva», Юодейкяй, LT-99467, Мажейскій р-н, Литва 17.06.2020 р.
№UA.TR.037.00327-19. Термі діє з 28.10.2019 р. до 27.10.2020 р.
№ 02 МАХХ 95. Дата видані: 28.10.2019 р.

ТОВ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ», Київська обл., Васильківський р-н, смт. Калнівка, вул. Залізнична, 164-а
30.06.2020 р.

№ 295 від 30.06.2020 р.
30.06.2020 р.

Назва марка нафтопродукту:
Нормативний документ на нафтопродукт:
Завод-виробник:
Дата виробництва:
Сертифікат відповідності:
Декларація про відповідність:
Нафтобаза-постачальник, на якій проводиться покращення експлуатаційних показників:
Дата покращення експлуатаційних показників:
Проба № 295; резервуар № 6; кількість: 316,425 м³
Акт відбирання проб:
Дата проведення лабораторних випробувань:

Найменування показника	Значення за ДСТУ	Норма за ТР	Фактично	Метод контролювання
1. Детонаційна стійкість: - екстаново число за дослідним методом, не менше - екстаново число за моторним методом, не менше	95 85	95 85	95,8 85,5	IROX-2000 IROX-2000
2. Тиск насиченої пари, «Па», в межах: - у літній період (з 16 квітня до 15 жовтня) - у зимовий період (з 16 листопада до 15 березня) - у перехідний період (з 16 березня до 15 квітня та з 16 жовтня до 15 листопада)	45-80 60-100 50-90	45-80 60-100 50-90	66,3*	ДСТУ EN 13016-1
3. Концентрація свинцю, мг/л, не більше	5	5	< 2,3*	ДСТУ EN 237
4. Густина за температури 15 °С, кг/л, в межах	720-775		742,7	ДСТУ ГОСТ 31672
5. Функційний склад: - об'ємна частка випаровування за температури 30 °С, %, в межах: - для бензинів Е5 - об'ємна частка випаровування за температури 100 °С, %, в межах: - для бензинів Е5 - об'ємна частка випаровування за температури 150 °С, %, не менше: - температура кипіння кіпцюва °С, не вище: - об'ємна частка залишку після випаровування, %, не більше:	20,0-50,0 46,0-71,0 75,0 210 2		40,0 63,0 91,0 182 1,1	ГОСТ 2177 (метод А)
6. Вміст сірки, мг/л, не більше	10	10	5,9*	ДСТУ ISO 20846
7. Об'ємна частка вуглеводнів, %, не більше ніж: - олефінових - ароматичних	18 35	18 35	15,5 27,4*	IROX-2000 ISO 22854
8. Об'ємна частка бензолу, %, не більше	1	1	0,79*	IROX-2000
9. Масова частка кисню, %, не більше - для бензинів Е5 та Е7	2,7	2,7	2,60	IROX-2000
10. Об'ємна частка кисневмісних сполук, %, не більше: (біо) етанол: - для бензинів Е5 - пропілловий спирт: - для бензинів Е5 та Е7 - іобутанолівий спирт: - для бензинів Е5 та Е7 - третбутиловий спирт: - для бензинів Е5 та Е7 - етери (С5 і вище) - для бензинів Е5 та Е7 - інших кисневмісних сполук з температурою кипіння вище ніж 210 °С - для бензинів Е5 та Е7	3,0 5 10 10 7 1,5	5	0,4 0 0 0 0 12,5	IROX-2000
11. Вміст марганцю, мг/л, не більше	6		< 2*	EN 16135
12. Стабільність до окиснення (індукційний період), хв, не менше	360		360*	EN ISO 7536
13. Концентрація фактичних смол (промислих розчинників), мг/100 см ³ , не більше	5		1*	EN ISO 6246
14. Корозія на мідній пластинці (3 год. за температури 50 °С) клас, не більше	1		1а*	ДСТУ EN ISO 2160
15. Зовнішній вигляд	Прозорий та світлий з рідкими відділеннями залежно від кольору присадок, без механічних		Прозорий та світлий, без механічних уміщень та осадку	Відповідає до 9.4 ДСТУ 7687

Знаком * позначаються показники якості згідно паспорту якості заводу-виробника № 145120 від 17.06.2020, виданого АТ «ORLEN Lietuva».
Знаком ** позначається торговий знак підприємства - виробника АТ «ORLEN Lietuva».
Гарантійний термін зберігання - 6 місяців від дати виробництва.
Інформація щодо присадок: містить міночу присадку Кеториг 3770 в кількості 1,100 (± 5%) кг/т.
Висновок: лабораторійні показники зразок бензину автомобільного МАХХ 95 А-95-Євро5-Е5 відповідає вимогам:
- ДСТУ 7687:2015 «Бензин автомобільний Євро. Технічні умови»;
- Технічному регламенту щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив (Постанова Кабінету Міністрів України від 01.08.2013 року №927).

М.П. Лаборант Дяхович Н.С.

СТАНДАРТНИЙ
ТОВ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ»
вул. Софії Антал, 11, м. Київ
ЄДРПОУ 24812228
ІПН 24812226506
Єв-во ПДВ 200043043

Додаток 2.

12.06.2020
ТТН-КАН-2020
A95 Євро5-E5
10.07.2020
Глишець АВД

ПАСПОРТ ЯКОСТІ № 333 від «12» червня 2020 р.

Бензин автомобільний А-95-Євро5-E5

ДСТУ 7687:2015 за Технічний регламент щодо вимог до автомобільних бензинів, згідного з директивою та постановою Ради ЄВР «Моторний НПЗ», Гомельська обл., м. Мозир-1, Республіка Білорусь
06.06.2020 р.
№/UA 10076-0125-19, Термін дії з 05.12.2019 р. до 04.12.2020 р.
№/UA 10122019/17/5-д-95-E5, Дата видачі: 10.12.2019.
ТОВ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ», Київська обл., Васильківський р-н, смт. Катинівка, вул. Залізнична, 164-а

ІР

ТОВ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ»
АЗК № 43
вул. Солом'янська, 11, м. Київ

Назва марки нафтопродукту: **Бензин автомобільний А-95-Євро5-E5**
 Назва марки нафтопродукту: **Бензин автомобільний А-95-Євро5-E5**
 Назва марки нафтопродукту: **Бензин автомобільний А-95-Євро5-E5**
 Дата виробництва: **12.06.2020**
 Сертифікат відповідності: **№ 333**
 Дискрипція при використанні: **Бензин автомобільний А-95-Євро5-E5**
 Нафтобазо-назначення: **Бензин автомобільний А-95-Євро5-E5**

Проба № 265, режим № 1; кількість: 316,835 л
 Акт калібрування проб: **№ 265 від 12.06.2020 р.**
 Дата проведення лабораторних випробувань: **12.06.2020 р.**

Найменування показника	Значення за ДСТУ	Норма за ТР	Фактичне	Метод контролювання
1. Детонаційна стійкість: встановлено число за дослідним методом, не менше останнього числа за моторним методом, не менше	95 85	95 85	96,0 86,2	ИСОХ-2000 ИСОХ-2000
2. Тиск насиченої пари, кПа, в межах: - в холодній пробі (в 15 хвилин до 15 хвилин) - в холодній пробі (в 10 хвилин до 15 хвилин) - в холодній пробі (в 10 хвилин до 15 хвилин та в 16 хвилин до 15 хвилин)	47,40 60,100 90,90	43,40 60,100 90,90	59,9*	ДСТУ EN 12016-1
3. Концентрація сірки, мг/л, не більше	5	5	не встановлено*	ДСТУ EN 237
4. Температура за температури 15 °С, мг/л, в межах	710-775		742,7	ДСТУ ГОСТ 31072
5. Сульфурний вміст: - об'ємна частка випаровування за температури 70 °С, %, в межах для бензину Е5 - об'ємна частка випаровування за температури 100 °С, %, в межах для бензину Е5 - об'ємна частка випаровування за температури 150 °С, %, не менше - температура кипіння в кінці, °С, не вище - об'ємна частка залишку після кипіння, %, не більше	20,0-30,0 40,0-71,0 75,0 210 2		12,0 56,0 86,0 202 1,1	ГОСТ 2177 (метод А)
6. Вміст сірки, мг/л, не більше: - об'ємна частка випаровування, %, не більше ніж сульфурних - ароматичних	10 18 33	10 18 35	5,3* 14,0 27,3*	ДСТУ ISO 20846 ИСОХ-2000 ISO 21844
7. Об'ємна частка бензолу, %, не більше	1	1	0,44	ИСОХ-2000
8. Масова частка катену, %, не більше для бензину Е5 та Е7	2	2	1,60	ИСОХ-2000
9. Об'ємна частка конденсатних залишків, %, не більше (методом): - для бензину Е7 - моторний спирт: - для бензину Е5 та Е7 - автомобільний спирт: - для бензину Е5 та Е7 - транспортний спирт: - для бензину Е5 та Е7 - мотор (С3) і вище: - для бензину Е5 та Е7	1,0 5 10 10 7 12		0 0 0 0 0 9,0	ИСОХ-2000
10. Вміст конденсатних залишків з температурою кипіння вищою ніж 210 °С для бензину Е7 та Е7	10		0*	ISO 22854
11. Вміст металів, мг/л, не більше	5		відсутність*	EN 10133
12. Стабільність до окислення (окислюваний період), хв., не менше	360		360*	EN ISO 3536
13. Концентрація фактичних смол (пробити розчинником), мг/100 см ³ , не більше	5		1*	EN ISO 6246
14. Корозія на залізній пластинці (3 год. за температури 35 °С) клас, не більше	1		1*	ДСТУ EN ISO 2160
15. Замішаний вміст: - пробир та пробир в різному кількостях - пробир в пробир - пробир, без металів			Пробир та пробир, без металів в пробир та пробир в пробир	Відповідає до 5.4 ДСТУ 7687

Значок: **Державна служба пробитки якості (Держспас) - виробник № 675 від 06.06.2020 р., виданою ВАТ «Мозирський НПЗ».**
 Значок: **«4» позначити за зберігання пробитки якості - виробник ВАТ «Мозирський НПЗ».**
 Гарантійний термін зберігання: **6 місяців від дати виробництва.**
 Інформація щодо пробитки: **бензин не містить присадок***
Висновок: за перевіреними показниками пробитки бензину автомобільного А-95-Євро5-E5 відповідає вимогам:
 - ДСТУ 7687:2015 бензину автомобільного Євро. Технічні умови;
 - Технічному регламенту щодо вимог до автомобільних бензинів, згідного з директивою та постановою Ради ЄВР «Моторний НПЗ», Гомельська обл., м. Мозир-1, Республіка Білорусь (Постанова Кабінету Міністрів України від 01.08.2015 року № 927)

М.П. Лаборант: *[Підпис]* Ляхович Н.С.

3 ТОВ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ»
вул. Солом'янська, 11, м. Київ
ЄДРПОУ 24812228
ІПН 248122285506
Св-во ПДВ 200012043

ТОВАРИСТВО З ОБМЕЖЕНОЮ ВІДПОВІДАЛЬНІСТЮ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ»
 Київ, Садовий міський округ, 11 м. Київ, Україна, 01110
 ВПС С.П.С.П.О.У. 2472228 РПД 2472228404
 Державна лабораторія ТОВ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ», 06500, Київська обл., смт. Калінівка, вул. Залізнична, 164-а

ПАСПОРТ ЯКОСТІ № 392 від 30.06.2020 р.

Ціле: марка нафтопродукту;
 Нормативний документ на нафтопродукт:

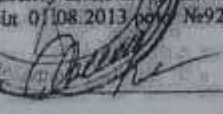
Завод-виробник:
 Дата виробництва:
 Сертифікат відповідності:
 Декларація про відповідність:
 Нафтобаз-постачальник:

Проба № 295; резервуар № 6; кількість: 316,425 м³
 Акт відбору проби:
 Дата проведення лабораторією випробувань:

Бензин автомобільний А-95-Евро5-E5
 ДСТУ 7687:2015 та Технічний регламент щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив АТ «ORLEN Lietuva», д. Юрська, LT-89467, Мажейський р-н, Литва 17.06.2020 р.
 №10XII.00015-19. Термін дії з 29.06.2019 р. до 28.06.2021 р.
 № 6 м. Дата видані: 29.06.2019 р.
 ТОВ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ», Київська обл., Васильківський р-н, смт. Калінівка, вул. Залізнична, 164-а.

Найменування показника	Значення за ДСТУ	Норма за ТР	Фактично	Метод контролювання
1. Детонаційна стійкість - середній показ за заданими методами, не менше - октавний число за моторним методом, не менше	95 85	95 85	83,8 82,5	ІСОХ-2000 ІСОХ-2000
2. Тиск вагетної пари, кПа, в межах: - у літній період (з 15 квітня до 15 жовтня) - у зимовий період (з 15 листопада до 15 березня) - у перехідний період (з 16 березня до 15 квітня та з 16 жовтня до 15 листопада)	45-80 60-100 50-90	45-80 60-100 50-90	66,5*	ДСТУ EN 13015-1
3. Концентрація сірки, мг/дм ³ , не більше	5	5	< 2,5*	ДСТУ ІСО 211
4. Густина за температури 15 °С, кг/м ³ , в межах	720-775		742,7	ДСТУ ГОСТ 31072
5. Фракційний склад: - об'ємна частка випаровування за температури 70 °С, %, в межах: - для бензинів Е5 - об'ємна частка випаровування за температури 100 °С, %, в межах: - для бензинів Е5 - об'ємна частка випаровування за температури 150 °С, %, не менше: - температура кипіння кішечки °С, не вище: - об'ємна частка залишку після випарування, %, не більше	20,0-30,0 44,0-71,0 73,0 310 2		46,0 63,0 91,0 182 1,1	ГОСТ 2177 (метод А)
6. Вміст сірки, мг/кг, не більше	10	10	5,9*	ДСТУ ІСО 20846
7. Об'ємна частка ароматиків, %, не більше ніж: - олефінових - ароматичних	18 35	18 35	13,3 27,4*	ІСОХ-2000 ІСО 22654
8. Об'ємна частка бензолу, %, не більше	1	1	0,79	ІСОХ-2000
9. Масова частка ксилолу, %, не більше - для бензинів Е5 та Е7	2,7	2,7	2,60	ІСОХ-2000
10. Об'ємна частка кисневмісних сполук, %, не більше: - метанол: (без етанолу): - для бензинів Е5 - ізопропілової спирт. - для бензинів Е5 та Е7 - робутилової спирт. - для бензинів Е5 та Е7 - третбутолової спирт. - для бензинів Е5 та Е7 - етери (С3 і вище) - для бензинів Е5 та Е7 - інших кисневмісних сполук з температурою кипіння вище ніж 210 °С: - для бензинів Е5 та Е7	3,0 5 10 10 7 13	3	0,4 0 0 0 0 12,3	ІСОХ-2000
11. Вміст марганцю, мг/дм ³ , не більше	10		0*	ІСО 22854
12. Вміст вуглецю, мг/дм ³ , не більше	6		< 2*	EN 16135
13. Стабільність до окиснення (індукційний період), хв., не менше	360		360*	EN ISO 7534
14. Концентрація фактичних смол (промислових розчинників), мг/100 см ³ , не більше	5		1*	EN ISO 6244
15. Корозія на сталевій пластинці (3 год. за температури 50 °С) клас, не більше	1		1*	ДСТУ EN 21
15. Зовнішній вигляд	Прозорий та світлий з рідким відокремленим залишком від випару присадок, без механічних		Прозорий та світлий, без механічних домішок та смол	Відповідає ДСТУ 7687

Знаком * позначено показники якості згідно паспорта якості заводу-виробника № 145120 від 17.06.2020 р., АТ «ORLEN Lietuva»
 Знаком ** позначено товарний знак підприємства - виробника АТ «ORLEN Lietuva»
 Гарантійний термін зберігання - 6 місяців від дати виробництва.
 Інформація щодо присадок: бензин не містить присадок.
 Висновок: Випробування показали зразок бензину автомобільного А-95-Евро5-E5 відповідає вимогам:
 - ДСТУ 7687:2015 бензин автомобільний Евро. Технічні умови;
 - Технічний регламент щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив (Постанова Кабінету Міністрів України від 01.08.2013 року №927).

М.П. Лаборант  Лахович Н.С.

СТАНДАРТНИЙ
 ТОВ «ГЛУСКО РІТЕЙЛ»
 Київ
 ІПН 2451228404
 Св-во ПДБ 200043043

Додаток 4.

НАФТА
 ПУБЛІЧНЕ АКЦІОНЕРНЕ ТОВАРИСТВО
 ТРАНСНАЦІОНАЛЬНА ФІНАНСОВО-ПРОМИСЛОВА НАФТОВА КОМПАНІЯ "УКРТАІНАФТА"
 Україна, 79010, м.Кременчук, Полтавська обл., вул. Свободська, 3
 Ідентифікаційний код ЄДРПОУ 600522017 Клас за ДКУ 2 1410004
 Інтернет-адреса: www.ukrtatnafta.com

Виробничий центр НАТ "УкрТатнафта"
ПАСПОРТ ЯКОСТІ № 214
 "22" квітня 2020 р.

Бензин автомобільний А-95-Євро5-Е5
ДСТУ 7687:2015

Декларація про відповідність Технічному регламенту щодо вимог до автомобільних бензинів,
 дизельного, суднових та котельних палив від 11.03.2019 р.
 Сертифікат відповідності № UA.056.11.00070-18 від 02.05.2018.
 видавний органом з оцінки відповідності ДП "Полтавстандартметрологія", терміном дії з 02.05.2018 по 24.04.2021

Завод-виробник: **НАТ "УкрТатнафта"**
 Дата виготовлення: **22.04.2020**
 Номер резервуара: **801** різниця виспорівки, (см) **436** кількість (т) **1331**
 Дата відбору проб: **22.04.2020** Дата проведення лабораторних випробувань: **22.04.2020**

Р₂₀ = 749,0

Найменування показника	Норма за ДСТУ 7687:2015	Норма за Технічним регламентом	Результат випробувань	Метод контролювання
1. Дестилаційна стійкість: - октанове число за дослідним методом, не менше - октанове число за моторним методом, не менше	95 85	95 85	95,2 85,2	Згідно з ДСТУ 8737:2017 Згідно з ДСТУ 8736:2017
2. Тиск насиченого пари, кПа, в межах	45-80	45-80	64,8	Згідно з ДСТУ 4160:2003
3. Концентрація свинцю, мг/літр, не більше	5	5	менше 5	Згідно з ДСТУ EN 237:2003
4. Густина за температури 15 °С, кг/м³, в межах	720-775	-	752,9	Згідно з ДСТУ ГОСТ 31072:2006
5. Фракційний склад: - об'ємна частка випаровування за температури 70 °С, %, в межах - об'ємна частка випаровування за температури 100 °С, %, в межах - об'ємна частка випаровування за температури 150 °С, %, не менше - температура анкотання кип'ятка, °С, не вище - об'ємна частка залишку після вивалання, %, не більше	20,0-50,0 46,0-71,0 75,0 210 2	- - - - -	32,0 52,0 86,0 190,0 1,2	Згідно з ГОСТ 2177-99 (метод А)
6. Вміст сірки, мг/кг, не більше	10	10	7,0	Згідно з ДСТУ ISO 20846:2009
7. Об'ємна частка вуглеводнів, %, не більше ніж: - олефінових - ароматичних	18 35	18 35	0,798 34,445	Згідно з ДСТУ 7686:2015
8. Об'ємна частка бензолу, %, не більше	1	1	0,725	Згідно з ДСТУ 7683:2015
9. Масова частка кисню, %, не більше	2,7	2,7	2,20	Згідно з ДСТУ 7683:2015
10. Об'ємна частка хлорвмісних сполук, %, не більше: - металоз - (іно)станол - галогенований спирт - добутиловий спирт - третибутиловий спирт - етери (С3 і вище) - інші хлорвмісні сполуки з температурою кип'яття вище ніж 210 °С	3,0 5 10 10 7 15 10	- 5,0 - - - -	Відсутній Відсутній Відсутній Відсутній 12,26 Відсутній	Згідно з ДСТУ 7683:2015
11. Вміст марганцю, мг/літр, не більше	6	6	менше 2	Згідно з EN 16135:2011
12. Стабільність до окиснення (індукційний період), хв, не менше	360	-	більше 1200	Згідно з ДСТУ 7685:2015
13. Концентрація фактичних смол (пряміших розчинником), мг/100 см³, не більше	5	-	2,1	Згідно з ДСТУ ГОСТ 1567:2006
14. Корозія на мідній пластинці (3 год за температури 50 °С), кг/см², не більше	1	-	1	Згідно з ДСТУ EN ISO 2160:2017
15. Зовнішній вигляд	Прозорий на світлі з домішкою відсутньої окисної виспорівки, без механічних включень та води	-	Прозорий на світлі без окисної виспорівки та механічних включень	Відповідає до 9.4 ДСТУ 7687:2015

Відомості про присадки (добавки): присадки (добавки) не додаються.
 Гарантійний термін зберігання - 6 місяців від дати виготовлення.
Висновок: за переліченими показниками проби **БЕНЗИН АВТОМОБІЛЬНИЙ А-95-ЄВРО5-Е5** відповідає вимогам ДСТУ 7687:2015 та Технічному регламенту щодо вимог до автомобільних бензинів, дизельного, суднових та котельних палив.

Начальник центральної заводської лабораторії
 начальник відділу технічного контролю
 Лаборант хімічного аналізу (старший по зміні)

О.В. Зінченко
 Н.П. Кручиніна

5 ВТК