

МЕТОД ОБОСНОВАНИЯ СОСТАВА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

© К. В. Шаталов, Л. А. Власенкова

ФАУ «25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии
Министерства обороны Российской Федерации» (ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»),
г. Москва, Россия
e-mail: 1499090@mail.ru

Поступила в редакцию – 9 июня 2021 г., после доработки – 23 июля 2021 г.

Принята к публикации – 30 сентября 2021 г.

Для величин, характеризующих полезный эффект от применения нефтепродуктов, практически отсутствуют стандартные образцы, что снижает эффективность процессов метрологического обеспечения испытаний нефтепродуктов. В частности, для ряда моторных и лабораторных стендов, используемых при испытаниях нефтепродуктов, аттестация способом контроля технических характеристик является малоэффективной процедурой, необходимо оценивать стабильность работы такого испытательного оборудования относительно стабильных характеристик какого-либо вещества или материала.

Стандартные образцы эксплуатационных свойств моторных топлив должны удовлетворять требованиям адекватности химического состава стандартного образца и химического состава моторных топлив, а также гарантированной воспроизводимости значений величины (при последующем изготовлении новой партии стандартного образца). Кроме того, стандартные образцы должны воспроизводить значения величины, характерные для той или иной марки товарного моторного топлива или технологии производства.

Для одновременного выполнения вышеуказанных требований потребовалось разработать метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив, который включает следующие этапы: установление характерного углеводородного состава товарных моторных топлив, подбор индивидуальных углеводородов различных групп, проверка их состава и основных физико-химических свойств, изучение наиболее характерных значений исследуемого эксплуатационного свойства и установление требований к возможному диапазону измерения аттестованного значения стандартного образца, измерения аттестуемой величины для каждого индивидуального углеводорода, планируемого к вовлечению в состав стандартного образца, получение математической модели «состав смеси индивидуальных углеводородов – значение характеристики эксплуатационного свойства нефтепродукта» с использованием методов планирования эксперимента, расчет значений концентраций индивидуальных углеводородов в смеси, обеспечивающих требуемое аттестованное значение, экспериментальная проверка значения аттестуемой характеристики эксплуатационного свойства для смеси с рассчитанными значениями концентраций индивидуальных углеводородов, корректировка расчетных концентраций индивидуальных углеводородов.

Работоспособность разработанного метода показана на примере обоснования состава стандартных образцов химической стабильности топлив для реактивных двигателей.

Ключевые слова: стандартные образцы, метод обоснования состава, моторное топливо, эксплуатационные свойства, математическая модель «состав-свойство», смесь индивидуальных углеводородов, требования к аттестованному значению, состав стандартного образца

Ссылка при цитировании:

Шаталов К. В., Власенкова Л. А. Метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив // Эталоны. Стандартные образцы. 2021. Т. 17. № 4. С. 33–46. <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-33-46>.

For citation:

Shatalov K. V., Vlasenkova L. A. Method of composition justification of reference materials of motor fuels performance properties. *Measurement Standards. Reference Materials*. 2021;17(4): 33–46 <https://doi.org/10.20915/2687-0886-2021-17-4-33-46> (In Russ.).

METHOD OF COMPOSITION JUSTIFICATION OF REFERENCE MATERIALS OF MOTOR FUELS PERFORMANCE PROPERTIES

© Konstantin V. Shatalov, Lidia A. Vlasenkova

Federal Autonomous Enterprise «The 25-th State Research Institute of Himmotology,
Ministry of Defence of Russian Federation»,
Moscow, Russia
e-mail: 1499090@mail.ru

Received – 9 June, 2021. Revised – 23 July, 2021.
Accepted for publication – 30 September, 2021.

At present, there are practically no reference materials for values characterizing the beneficial effect of the use of petroleum products, which reduces the efficiency of the metrological assurance processes for petroleum products testing. In particular, certification by the method of monitoring technical characteristics is an ineffective procedure for a number of motor sets and benches. It is necessary to assess the stability of such testing equipment relative to the TABLE characteristics of any substance or material.

Reference materials of motor fuels performance properties must comply with the requirements for the adequacy of the chemical composition of RM and motor fuels and guaranteed reproducibility of the values during the subsequent manufacture of a new batch of the reference material. In addition, reference materials should reproduce the values characteristic of a particular brand of commercial motor fuel or production technology.

It was necessary to develop a method for justification of the composition of reference materials of motor fuels performance properties to meet the above requirements. The method includes the following stages: determination of the characteristic hydrocarbon composition of commercial motor fuels, selection of individual hydrocarbons of various groups, verification of their composition and basic physical and chemical properties, study of the most characteristic values of the investigated performance property and establishment of requirements for a possible measurement range of the certified value, measurement of the certified value for each individual hydrocarbon to be added to the composition of the reference material, development of a mathematical model «The composition of the mixture of individual hydrocarbons – The value of the motor fuel performance property» using experimental planning methods, calculation of the values of the concentrations of individual hydrocarbons in the mixture, providing the required certified value, experimental verification of the value of the certified characteristic of the performance property for the mixture with calculated values of the concentrations of individual hydrocarbons, correction of the calculated concentrations of individual hydrocarbons.

The efficiency of the developed method is shown by the example of justification of the reference material composition of jet fuel chemical stability.

Keywords: reference materials, method of composition justification, engine fuel, motor fuel, performance properties, mathematical model, Sheffe's method, individual hydrocarbons, requirements for the certified value, composition of reference material

Введение

Для обеспечения надежной эксплуатации машин в пределах установленного ресурса работы существенное значение имеет качество применяемых нефтепродуктов. Из многих свойств, определяющих качество нефтепродуктов, важнейшими являются те из них, которые проявляются при эксплуатации техники, в условиях сложного взаимодействия физических

и химических процессов и явлений. Эксплуатационные свойства характеризуют полезный эффект от использования нефтепродукта по назначению и определяют область его применения. В России методы испытаний, которые используются для оценки эксплуатационных свойств нефтепродуктов, принято называть квалификационными. А испытания нефтепродуктов с их использованием – квалификационными.

Квалификационные испытания – испытания нефтепродуктов на модельных установках, одноцилиндровых и полноразмерных двигателях с целью определения их эксплуатационных свойств, позволяющие дать принципиальную оценку возможности применения нефтепродуктов по прямому функциональному назначению.

Сопоставление перечня показателей, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов и сведений о стандартных образцах утвержденных типов¹ [1, 2], показывает, что имеются стандартные образцы для большинства величин, косвенно характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов (например, плотность, вязкость, температура застывания и т. д.), но практически нет стандартных образцов, непосредственно характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Исключение составляют такие показатели, как октановое число автомобильных бензинов (существует 9 типов сертифицированных стандартных образцов) и цетановое число дизельных топлив (существует 4 типа сертифицированных стандартных образцов). Кроме того, известен один отраслевой стандартный образец моющих свойств моторных масел по методу ПЗВ, однако выпуск его в настоящее время прекращен.

Стандартные образцы как материальная мера, хранящая и воспроизводящая значения величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов, необходимы для реализации следующих процессов метрологического обеспечения квалификационных испытаний нефтепродуктов:

- аттестация испытательного оборудования;
- проверка годности химических реактивов, материалов;
- аттестация методик измерений;
- валидация и верификация методик испытаний;
- статистическое управление процессом испытаний в лаборатории;
- проверка квалификации и контроль работы операторов [3–5].

Столь широкое применение стандартных образцов обусловлено тем, что только с их помощью возможно оценить фактическую погрешность результата измерения как разность между результатом измерения и принятым опорным значением (аттестованным значением стандартного образца). Изучение погрешностей измерений за определенный промежуток времени позволяет сделать вывод о стабильности процесса измерений

¹ Утвержденные типы стандартных образцов // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/19>

в лаборатории, подтвердить достоверность результатов испытаний рабочих проб. Следовательно, наличие стандартных образцов является необходимым условием для достижения главной цели метрологического обеспечения в испытательной лаборатории – получения точных и достоверных результатов измерений (испытаний). Отсутствие стандартных образцов снижает эффективность процессов метрологического обеспечения квалификационных испытаний нефтепродуктов. В частности, для ряда моторных и лабораторных стендов, используемых при квалификационных испытаниях нефтепродуктов, аттестация способом контроля технических характеристик является малоэффективной процедурой, необходимо оценивать стабильность работы такого испытательного оборудования относительно известных характеристик какого-либо вещества или материала. Например, контроль основных технических характеристик двигателя не позволяет обеспечить стабильные значения характеристик сгорания топлива, таких как максимальное давление цикла, количество нагара и др. В этих случаях целесообразно проведение аттестации с использованием стандартного образца с известными измеряемыми характеристиками.

Постановка задачи исследования

Для обеспечения эффективного функционирования системы метрологического обеспечения квалификационных испытаний нефтепродуктов требуется разработать и внедрить в практику стандартные образцы для большинства величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Для полноценного охвата измеряемого диапазона для каждой величины потребуется разработка 2–3 типов стандартных образцов. Общее число требуемых типов стандартных образцов составляет не менее 200 единиц. Разработка такого числа стандартных образцов является длительной задачей, которая может быть решена только поэтапно.

Очередность разработки стандартных образцов величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов, тесно связана с возможностью установления их метрологических характеристик. Квалификационные испытания представляют узкую область контроля качества нефтепродуктов, методики квалификационных испытаний моторных топлив, как правило, реализуются только в одном научно-исследовательском институте. Поэтому единственным возможным способом определения аттестованного значения остается способ с использованием аттестованной методики измерений. Соответственно последовательность и очередность разработки стандартных образцов для

квалификационных испытаний нефтепродуктов привязана к очередности аттестации методик измерений показателей, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов. К настоящему времени проведена аттестация ряда методик измерений показателей, характеризующих эксплуатационные свойства моторных топлив. Поэтому начальным этапом создания стандартных образцов эксплуатационных свойств нефтепродуктов стала разработка стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив. В основу работ по созданию стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив были положены следующие требования.

1. Для соответствия физико-химическим процессам, происходящим при испытаниях товарного моторного топлива и стандартного образца, должна быть гарантирована адекватность химического состава стандартного образца и химического состава моторных топлив.

2. Состав стандартного образца должен обеспечить получение значения величины, характерного для той или иной марки товарного моторного топлива или технологии производства.

3. Для исключения длительных и трудоемких процедур установления метрологических характеристик стандартных образцов при последующих выпусках партий стандартного образца используемый материал стандартного образца должен обеспечивать гарантированное воспроизведение значения величины.

Последнее требование является принципиально важным. Квалификационные испытания нефтепродуктов относятся к числу длительных, трудоемких и дорогостоящих аналитических процедур. Многократное повторение испытаний для установления метрологических характеристик стандартных образцов может быть реализовано только один раз на этапе разработки стандартного образца и недопустимо при повторных изготовления стандартного образца.

Наиболее простым способом выполнения 1-го и 2-го требования является использование в качестве материала стандартного образца того или иного товарного нефтепродукта. Однако значения величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов, для товарных моторных топлив, отдельных нефтяных фракций будут изменяться от партии к партии из-за отличий в составе сырья и технологий производства, что делает невозможным гарантированное воспроизведение значения величины. Наиболее действенным способом выполнения 3-го требования является использование в качестве материала стандартного образца одного

индивидуального углеводорода. Известно, что индивидуальные углеводороды имеют постоянные значения величин, характеризующих эксплуатационные свойства нефтепродуктов. Например, октановое число изооктана равно 100 ед., нормального гептана – 0 ед., цетановое число цетана равно 100 ед., альфаметилнафталина – 0 ед. Однако товарные нефтепродукты представляют смеси углеводородов различных классов, кроме того, применение одного индивидуального углеводорода не может обеспечить получение значений величин, характерных для той или иной марки нефтепродукта или технологии его производства.

Для одновременного выполнения вышеуказанных требований необходимо разработать метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив.

Результаты исследования

Гарантированное воспроизведение значения величины стандартного образца может быть обеспечено только при изготовлении стандартного образца на основе смеси индивидуальных углеводородов, характерных для товарных моторных топлив. Научное обоснование состава такой смеси и составляет суть предлагаемого метода (рис. 1).

Для достижения адекватности химических составов товарных моторных топлив и стандартного образца требуется проведение специального исследования – определение детального углеводородного состава современных товарных моторных топлив, изготовленных по различным технологиям на разных НПЗ, с целью установления характерного углеводородного состава товарных моторных топлив.

На основании проведенного исследования устанавливаются наиболее характерные индивидуальные углеводороды в составе товарных нефтепродуктов, чтобы на их основе планировать изготовление стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив.

Для обеспечения точного воспроизведения значений величины (при последующих изготовлении стандартного образца) каждая приобретаемая партия химического соединения (углеводорода) подвергается проверке состава и основных физико-химических свойств:

– исследование состава (определение количества примесей) хромато-масс-спектрометрическим методом на приборе «Хроматэк-Кристалл 5000» по СТО 08151164-0208-2016 «Углеводородные ракетные горючие. Метод определения группового состава методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием» и методом ИК-Фурье

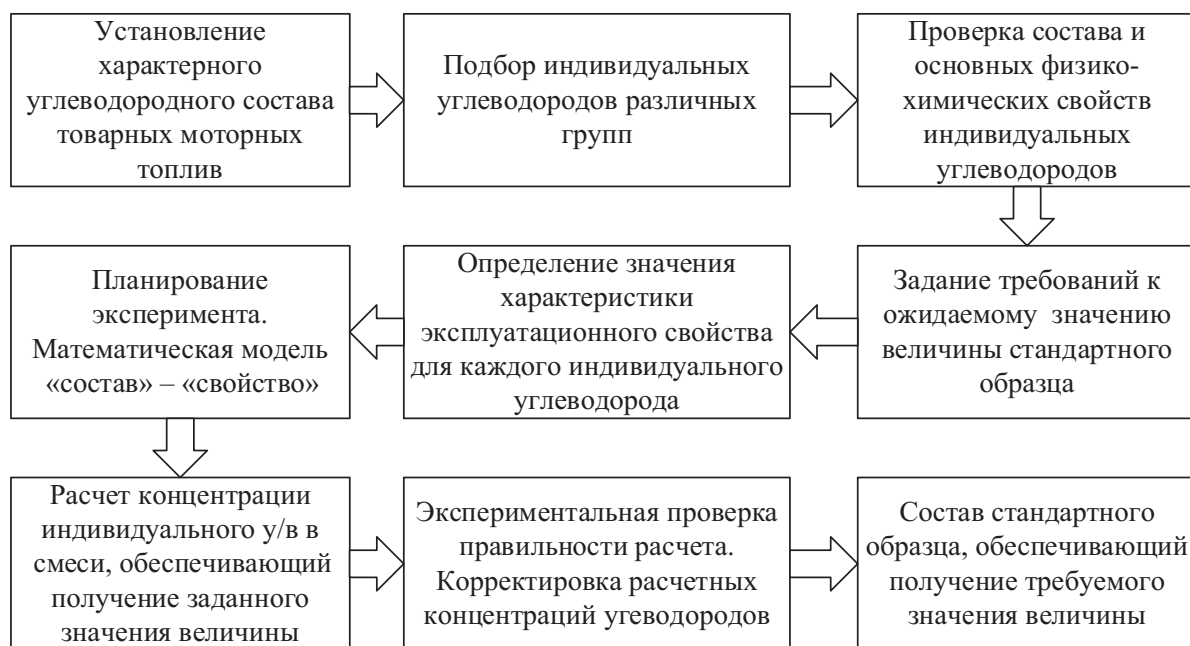


Рис. 1. Метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив
 Fig. 1. A method for justification of the composition of reference materials of motor fuel operational properties

спектрометрии на двухлучевом спектрометре «Nicolet 6700» со спектральным диапазоном от 4000 до 400 см⁻¹, разрешающей способностью 1 см⁻¹ и погрешностью фотометрирования не более 1%, с использованием абсорбционных кювет из бромида калия и приставки однократного нарушенного полного внутреннего отражения SMARTiTR с кристаллом селена цинка;

- определение плотности цифровым плотномером по ГОСТ Р 57037 Нефтепродукты. Определение плотности, относительной плотности и плотности в градусах API цифровым плотномером;

- определение показателя преломления по ГОСТ 18995.2 Продукты химические жидкие. Метод определения показателя преломления;

- определение содержания серы по ГОСТ Р 52660 Топлива автомобильные. Метод определения содержания серы рентгенофлуоресцентной спектрометрией с дисперсией по длине волн.

Состав и свойства химического соединения, включаемого в состав стандартного образца, должны соответствовать нормам, указанным в таблицах стандартных справочных данных о физических константах и свойствах веществ и материалов, а также значениям, полученным при изготовлении первой партии стандартного образца. Допускаются отклонения от первоначальных значений в пределах показателя точности метода испытаний.

Для установления наиболее характерных значений изучаемого эксплуатационного свойства проводятся экспериментальные исследования товарных моторных топлив, изготовленных по различным технологиям на разных НПЗ. На основании этого устанавливаются требования к возможному диапазону изменения значения величины стандартного образца и числу типов создаваемых стандартных образцов.

Для получения исходной информации с использованием аттестованной методики измерений проводятся измерения величины для каждого индивидуального углеводорода, планируемого к вовлечению в состав стандартного образца.

Для определения состава смеси индивидуальных углеводородов, обеспечивающей получение требуемого значения величины, составляется математическая модель «состав смеси индивидуальных углеводородов – значение характеристики эксплуатационного свойства нефтепродукта» с использованием методов планирования эксперимента. Рекомендуется использовать для этого симплекс-решетчатые планы Шеффе [6, 7]. Так как сумма долей всех компонентов, составляющих смесь, равна единице, то факторное пространство может быть представлено правильным симплексом, для трех компонентов – правильным треугольником, для четырех – правильным тетраэдром и т. д. Свойства состава исследуются

в заданных наперед точках симплекса, которые образуют симплексную решетку. Каждой решетке соответствует определенная полиномиальная модель, коэффициенты в которой определяются по специальным формулам [7].

Запись координат симплексной решетки представляет собой матрицу планирования эксперимента. При планировании эксперимента предполагается, что изучаемое свойство является непрерывной функцией аргументов и может быть с достаточной точностью представлено полиномом второго, третьего или четвертого порядка. Для симплекс-решетчатого планирования характерно пошаговое повышение порядка полинома после анализа его адекватности. Адекватность проверяется в интересующей исследователя части факторного пространства по контрольным опытам. Полученный полином при условии его адекватности позволит рассчитать оптимальный состав стандартного образца, обеспечивающий требуемое значение величины.

Правильность выполненных расчетов проверяется экспериментально, путем приготовления смеси с рассчитанными значениями концентраций индивидуальных углеводородов и установления значения величины с использованием аттестованной методики измерения. При необходимости вносятся коррективы в расчетные концентрации индивидуальных углеводородов.

Последовательное выполнение вышеперечисленных мероприятий обеспечивает получение состава стандартного образца в виде смеси индивидуальных углеводородов, адекватных химическому составу товарных моторных топлив, а также значимое получение значения величины, характерного для той или иной марки товарного моторного топлива или технологии производства.

Необходимо отметить, что предлагаемый метод обоснования состава стандартных образцов эксплуатационных свойств моторных топлив, опирающийся на математическую модель «состав смеси индивидуальных углеводородов – значение характеристики эксплуатационного свойства нефтепродукта», отличается от способа определения состава стандартных образцов октановых и цетановых чисел, который основывается на известных определениях октанового (цетанового) числа. Например, октановое число – это величина, численно равная объёмному, процентному содержанию изооктана (октановое число которого равно 100) в такой его смеси с нормальным гептаном (октановое число равно 0), которая по детонационной стойкости равноценна испытываемому топливу в условиях испытания на стандартном двигателе [8, 9].

Пример практической реализации результатов исследования

В качестве примера приведем исследования по обоснованию состава стандартных образцов химической стабильности топлив для реактивных двигателей.

Для достижения адекватности состава стандартного образца методом хромато-масс-спектрометрии на приборе «Хроматэк–Кристалл-5000» было проведено исследование углеводородного состава современных товарных топлив для реактивных двигателей. Было исследовано 11 образцов товарных топлив для реактивных двигателей, произведенных по различным технологиям на разных НПЗ. Установлено, что топлива для реактивных двигателей представляют собой смеси парафиновых, циклановых и ароматических углеводородов C_9 – C_{14} , отличающиеся их процентным соотношением в зависимости от технологии производства и используемой нефти (табл. 1). При этом среди парафиновых углеводородов наиболее часто встречаются углеводороды C_{10} – C_{12} . Циклановые углеводороды представлены 5 и 6-членными циклами с боковыми цепями, содержащими до 5 углеродных атомов в боковых цепях. Ароматические углеводороды в основном представлены моноароматическими углеводородами с боковыми цепями. Боковая цепь может содержать до 5 углеродных атомов. Полиароматические углеводороды представлены углеводородами нафталинового ряда с боковыми цепями.

В результате анализа рынка органических соединений были подобраны индивидуальные углеводороды с температурами кипения в интервале от 135 до 280 °С, которые следует использовать при создании стандартных образцов (табл. 2).

Известно, что ряд эксплуатационных свойств топлив для реактивных двигателей зависит от наличия в их составе сераорганических соединений. К их числу относятся термоокислительная стабильность, химическая стабильность, коррозионная активность, противозносные свойства и др. [8, 9]. Сераорганические соединения в топливах для реактивных двигателей представлены сульфидами, тиофенами и меркаптанами [10]. Исходя из возможностей, предоставляемых рынком химреактивов, в качестве сераорганических соединений различных классов были выбраны 2-пентилтиофен и 1-гепантиол (табл. 2).

Методика определения химической стабильности топлив для реактивных двигателей изложена в СТО 0815164-0271-2017 «Топливо для реактивных двигателей». Метод определения химической стабильности. Показателями, характеризующими химическую

Таблица 1. Усредненный углеводородный состав топлив для реактивных двигателей различных технологий производства

Table 1. The average hydrocarbon composition of jet fuels for various production technologies

Группы углеводородов	Содержание углеводородов, % масс.		
	Технология получения товарного топлива		
	Прямая перегонка нефти	Гидроочистка керосиновых фракций	Гидрокрекинг вакуумных погонов нефти
<i>Парафины:</i>	68,2	72,5	42,0
нормальные	34,7	36,5	12,6
изостроения	33,5	36,0	29,4
<i>Цикланы</i>	33,2	28,1	41,4
моноциклические	23,0	22,1	31,3
полициклические	10,2	6,0	10,1
<i>Ароматические</i>	22,7	19,8	2,7
моноциклические	21,4	18,9	2,71
полициклические	1,3	0,9	0
<i>Непредельные</i>	1,7	0,6	0,6

стабильность топлив для реактивных двигателей, являются «масса поглощенного кислорода, m_{O_2} , мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, v_{max} , мг/мин».

На основании изучения химической стабильности 16 образцов топлив для реактивных двигателей [11] был установлен как общий диапазон значений показателей, характеризующих химическую стабильность

топлив для реактивных двигателей (масса поглощенного кислорода – от 10,0 до 800 мг; максимальная скорость поглощения кислорода – от 0,05 до 0,8 мг/мин), так и зависимость значений оценочных показателей методики от технологии производства топлив для реактивных двигателей (табл. 3). Исходя из этого было принято решение о разработке трех типов стандартных образцов.

Таблица 2. Состав и свойства индивидуальных углеводородов

Table 2. The composition and properties of individual hydrocarbons

Наименование, формула, CAS	Содержание основного вещества, %	Показатель преломления	Плотность, кг/м ³	Содержание серы, мг/кг	ИК-спектрометрия (типичные характеристические частоты поглощений)
<i>Нормальные парафины</i>					
Ундекан, C ₁₁ H ₂₄ 1120-21-4	98,49	1,417	0,740	4,2	2970 см ⁻¹ (асимм. валент CH ₃), 2936 см ⁻¹ (симм. валент CH ₃), 2853 см ⁻¹ (асимм. валент CH ₂), 2873 см ⁻¹ (симм. валент CH ₂)
Додекан, C ₁₂ H ₂₆ , 112-40-3	96,91	1,422	0,749	5,3	2953,21 см ⁻¹ (асимм. валент CH ₃), 2922 см ⁻¹ (симм. валент CH ₃), 2853 см ⁻¹ (асимм. валент CH ₂), 2870 см ⁻¹ (симм. валент CH ₂)

Окончание табл. 2
End of Table 2

Наименование, формула, CAS	Содержание основного вещества, %	Показатель преломления	Плотность, кг/м ³	Содержание серы, мг/кг	ИК-спектрометрия (типичные характеристические частоты поглощений)
<i>Полициклические предельные углеводороды</i>					
Декалин, C ₁₀ H ₁₈ , 91-17-8	99,78	1,474	0,880	5,1	2918,78 см ⁻¹ (асимм. валент CH ₂), 2850,19 см ⁻¹ (симм.валент. CH ₂), 1446,98 см ⁻¹ (ножничные CH ₂), 971,22 см ⁻¹ (колебания кольца), 824,41 см ⁻¹ (колебания кольца ц-гексан)
<i>Полиароматические углеводороды</i>					
1-метилнафталин, C ₁₁ H ₁₀ , 90-12-0	97,48	1,617	1,024	2,3	3038,77 см ⁻¹ (валент.-CH), 1596,77 см ⁻¹ (колебание кольца), 1508,61 см ⁻¹ (колебание кольца), 1397,07 см ⁻¹ (симм. деф.-CH ₃), 1019,93 см ⁻¹ (колебание кольца), 770,43 см ⁻¹ (деф.-CH)
<i>Непредельные углеводороды</i>					
1-децен, C ₁₀ H ₂₀ , 872-05-9	98,22	1,428	0,779	1,6	3077,12 см ⁻¹ (валент. =CH), 2957,24 см ⁻¹ (симм. валент. CH ₂), 2852,73 см ⁻¹ (симм. валент. CH ₂), 1641,34 см ⁻¹ (валент.-C=C-), 1466,33 см ⁻¹ (асимм. деф. CH ₃), 991,47 см ⁻¹ (неплоские деф. CH в -C=CH), 909,32 см ⁻¹ (неплоские деф. CH в -C=CH).
<i>Сераорганические углеводороды</i>					
2-пентилтиофен, C ₇ H ₁₆ S, 4861-58-9	99,2	1,498	0,946		3070,79 см ⁻¹ (валент. =C-H), 2923,12 см ⁻¹ (асимм. валент. CH ₃), 2871,09 см ⁻¹ (симм. валент CH ₃), 1465,38 см ⁻¹ (ножничные CH ₂), 1378,22 см ⁻¹ (валент. C=S), 818,36 см ⁻¹ (плоск. деф.-S-H), 687,99 см ⁻¹ (хар. полоса тиофена)
1-гептантиол, C ₉ H ₁₄ S, 1639-09-4	99,2	1,452	0,845		2953,97 см ⁻¹ (симм. валент. CH ₂), 2870,85 см ⁻¹ (симм. валент CH ₃), 2850,80 см ⁻¹ (симм. валент. CH ₂), 1465,89 см ⁻¹ (ножничные CH ₂), 1377,98 см ⁻¹ (валент. C=S), 1251,15 см ⁻¹ (маят. кол. груп. CH ₃), 1105,15 см ⁻¹ (скелетные валент.), 723,66 см ⁻¹ (деф. C-H)



Первый тип, условное название ХС АК 1, стандартный образец, моделирующий состав топлив для реактивных двигателей марки ТС-1, изготовленных на основе керосиновых фракций прямой перегонки нефти. Желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 50$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,05$ мг/мин».

Второй тип, условное название ХС АК 2, стандартный образец, моделирующий состав топлив для реактивных двигателей марок РТ и ТС-1, изготовленных на основе гидроочищенных керосиновых фракций. Желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 350$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,205$ мг/мин».

Третий тип, условное название ХС АК 3, стандартный образец, моделирующий состав топлив для реактивных двигателей марок РТ и ТС-1, изготовленных на основе керосиновых фракций гидрокрекинга вакуумных газойлей. Желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 650$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,600$ мг/мин».

Исследование химической стабильности индивидуальных углеводородов, выбранных для изготовления стандартных образцов (табл. 2), показало, что их также можно разделить на три уровня. Высокий уровень химической стабильности имеет 1-метилнафталин $m_{O_2} = 50,3$ мг, $v_{max} = 0,094$ мг/мин. Средний уровень химической стабильности имеют ундекан $m_{O_2} = 229,7$ мг, $v_{max} = 0,133$ мг/мин и додекан $m_{O_2} = 248,7$ мг, $v_{max} = 0,155$ мг/мин. Низкий уровень химической стабильности имеют декалин $m_{O_2} = 684,5$ мг, $v_{max} = 0,502$ мг/мин и децен $m_{O_2} = 519,8$ мг, $v_{max} = 3,496$ мг/мин.

Для получения зависимости «состав смеси индивидуальных углеводородов – значение характеристики химической стабильности нефтепродукта» использовали

методы планирования эксперимента на основе симплекс-решетчатых планов Шеффе [6, 7]. В связи с тем, что включение всех индивидуальных веществ в симплекс-план потребует проведения большого количества испытаний, было решено использовать по одному углеводороду из каждой группы окисляемости.

Углеводороды со средней химической стабильностью – ундекан и додекан – являются нормальными парафинами, отличаются только одним углеродным атомом в строении и имеют близкие значения оценочных показателей, поэтому можно считать их взаимозаменяемыми компонентами. При проведении исследований по подбору состава стандартных образцов химической стабильности был использован ундекан.

Децен – представитель химически малостабильных углеводородов, имеет значение показателя «максимальная скорость поглощения кислорода», равное 3,495 мг/мин, что превышает максимальное аттестуемое значение образца с низкой химической стабильностью (0,800 мг/мин) в 4,4 раза. Поэтому при подборе состава стандартных образцов с высоким и средним уровнем химической стабильности было решено его не использовать.

Таким образом, при проведении экспериментальных исследований для подбора состава стандартных образцов, воспроизводящих значения среднего уровня химической стабильности топлив для реактивных двигателей (ХС АК 2), были использованы: в качестве высокостабильного компонента – 1-метилнафталин, стабильного – ундекан, малостабильного – декалин.

В результате проведенных исследований было установлено, что связь состава трехкомпонентных смесей «декалин – ундекан – 1-метилнафталин», «декалин – ундекан – децен» и показателей химической стабильности топлив для реактивных двигателей адекватно описывается полиномами третьего порядка:

$$y = b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + \gamma_{12}x_1x_2(x_1 - x_2) + b_{13}x_1x_3 + \gamma_{13}x_1x_3(x_1 - x_3) + b_{23}x_2x_3 + \gamma_{23}x_2x_3(x_2 - x_3) + b_{123}x_1x_2x_3,$$

Таблица 3. Требуемые значения аттестуемых характеристик стандартных образцов химической стабильности топлив для реактивных двигателей

Table 3. Required values of certified characteristics of reference materials of jet fuel chemical stability

Показатель	Топливо на основе керосиновых фракций		
	прямой перегонки	гидроочистки	гидрокрекинга
Масса поглощенного кислорода, мг	от 10 до 100	от 100 до 400	от 400 до 800
Максимальная скорость поглощения кислорода, мг/мин	от 0,05 до 0,09	от 0,1 до 0,39	от 0,4 до 0,8

где x_1, x_2, x_3 – содержание компонентов в смеси по матрице планирования эксперимента (табл. 4).

Расчет коэффициентов полинома третьего порядка осуществляется по следующим формулам [6, 7]:

$$b_1 = y_1$$

$$b_2 = y_2$$

$$b_3 = y_3$$

$$b_{12} = \frac{1}{4}(y_{112} + y_{122} - y_1 - y_2)$$

$$y_{12} = \frac{1}{4}(3y_{112} - 3y_{122} - y_1 + y_2)$$

$$b_{13} = \frac{1}{4}(y_{113} + y_{133} - y_1 - y_3)$$

$$y_{13} = \frac{1}{4}(3y_{113} - 3y_{133} - y_1 + y_3)$$

$$b_{23} = \frac{1}{4}(y_{223} + y_{233} - y_2 - y_3)$$

$$y_{23} = \frac{1}{4}(3y_{223} - 3y_{233} - y_2 + y_3)$$

$$b_{123} = 27y_{123} - \frac{27}{4}(y_{112} + y_{122} + y_{113} + y_{133} + y_{223} + y_{233}) + \frac{1}{2}(y_1 + y_2 + y_3),$$

где $y_1; y_2; y_3; y_{12}; \dots; y_{223}; y_{233}$ – результат опыта в определенной точке симплекс-решетки (табл. 4).

Результаты экспериментов (табл. 5) позволяют предложить следующую зависимость характеристик химической стабильности топлив для реактивных двигателей от состава трехкомпонентной смеси «декалин – ундекан – 1-метилнафталин»:

– для массы поглощенного кислорода, m_{O_2} :

$$m_{O_2} = 684,5x_1 + 229,7x_2 + 50,3x_3 + 618,8x_1x_2 + 430,7x_1x_2(x_1 - x_2) - 420,3x_2x_3 - 363,2x_2x_3(x_2 - x_3) - 988,7x_1x_3 - 511,7x_1x_3(x_1 - x_3) - 3002,4x_1x_2x_3, \quad (1)$$

– для максимальной скорости поглощения кислорода, ϑ_{max} :

$$\vartheta_{max} = 0,502x_1 + 0,133x_2 + 0,094x_3 + 0,257x_1x_2 + 0,324x_1x_2(x_1 - x_2) - 0,092x_2x_3 - 0,101x_2x_3(x_2 - x_3) - 0,826x_1x_3 - 1,006x_1x_3(x_1 - x_3) - 1,742x_1x_2x_3 \quad (2)$$

С помощью зависимостей (1) и (2) были подобраны ориентировочные значения содержания компонентов в смеси для стандартного образца со средним уровнем химической стабильности ХС К 2 (желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 350$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,205$ мг/мин»): декалин – 20%; ундекан – 78%; 1-метилнафталин – 2%. Расчетное значение оценочных показателей при таком составе смеси составляет $m_{O_2} = 350,1$ мг, $\vartheta_{max} = 0,205$ мг/мин.

Экспериментальная проверка подтвердила адекватность расчетных данных. Смесь декалина, ундекана и 1-метилнафталина в указанном соотношении

Таблица 4. Симплекс-решетчатый план третьего порядка для трехкомпонентной смеси
Table 4. A third-order simplex-lattice design for a ternary mixture

№ опыта	Содержание компонентов в смеси			Шифр результата опыта
	x_1 (декалин)	x_2 (ундекан)	x_3 (1-метилнафталин)	
1	1	0	0	y_1
2	0	1	0	y_2
3	0	0	1	y_3
4	2/3	1/3	0	y_{112}
5	1/3	2/3	0	y_{122}
6	0	2/3	1/3	y_{223}
7	0	1/3	2/3	y_{233}
8	2/3	0	1/3	y_{113}
9	1/3	0	2/3	y_{133}
10	0,33	0,33	0,33	y_{123}

Таблица 5. Исследование химической стабильности трехкомпонентной смеси «декалин – ундекан – 1-метилнафталин»

Table 5. The research of the chemical stability of the ternary mixture Decalin + Undecane + 1-Methylnaphthalene

№ опыта	Содержание компонентов в смеси			Масса поглощенного кислорода, мг	Скорость поглощения кислорода, мг/мин
	X ₁ (декалин)	X ₂ (ундекан)	X ₃ (1-метилнафталин)		
1	1	0	0	684,5	0,502
2	0	1	0	229,7	0,133
3	0	0	1	50,3	0,094
4	2/3	1/3	0	702,3	0,460
5	1/3	2/3	0	486,9	0,289
6	0	2/3	1/3	49,6	0,092
7	0	1/3	2/3	43,6	0,094
8	2/3	0	1/3	215,5	0,108
9	1/3	0	2/3	79,9	0,121
10	0,33	0,33	0,33	122,5	0,105

характеризуется следующими показателями: масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 349,2$ мг, максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,206$ мг/мин. Таким образом, был установлен оптимальный состав стандартного образца ХС АК 2: декалин – 20%; ундекан – 78%; 1-метилнафталин – 2%.

Результаты экспериментов (табл. 6) позволяют предложить следующую зависимость характеристик химической стабильности топлив для реактивных двигателей от состава трехкомпонентной смеси «декалин – ундекан – децен»:

– для массы поглощенного кислорода, m_{O_2} :

$$m_{O_2} = 684,5x_1 + 229,7x_2 + 222,3x_3 + 623,7x_1x_2 + 685,8x_1x_2(x_1 - x_2) + 819,2x_2x_3 + 282,4x_2x_3(x_2 - x_3) + 239,9x_1x_3 - 381,2x_1x_3(x_1 - x_3) - 1676,9x_1x_2x_3, \quad (3)$$

– для максимальной скорости поглощения кислорода, ϑ_{max} :

$$\vartheta_{max} = 0,502x_1 + 0,133x_2 + 4,158x_3 + 0,306x_1x_2 - 0,365x_1x_2(x_1 - x_2) + 0,058x_2x_3 - 4,950x_2x_3(x_2 - x_3) - 5,076x_1x_3 + 5,715x_1x_3(x_1 - x_3) - 1,840x_1x_2x_3 \quad (4)$$

С помощью зависимостей (3) и (4) были подобраны ориентировочные значения содержания компонентов

в смеси для стандартного образца с низким уровнем химической стабильности ХС АК 3 (желаемое аттестованное значение по показателю «масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 650$ мг» и «максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,600$ мг/мин»): декалин – 60%; ундекан – 30%; децен – 10%. Расчетное значение оценочных показателей при таком составе смеси составляет $m_{O_2} = 650,2$ мг, $\vartheta_{max} = 0,598$ мг/мин.

Экспериментальная проверка подтвердила адекватность расчетных данных. Смесь декалина, ундекана и децена в указанном соотношении характеризуется следующими показателями: масса поглощенного кислорода, $m_{O_2} = 659,8$ мг, максимальная скорость поглощения кислорода, $v_{max} = 0,588$ мг/мин. Таким образом, был установлен оптимальный состав стандартного образца ХС АК 3: декалин – 20%; ундекан – 78%; децен – 10%.

Стандартный образец химической стабильности ХС АК 1, предназначенный для воспроизведения величин, соответствующих высокому уровню химической стабильности, был создан на углеводородной основе стандартного образца ХС АК 2. Высокий уровень химической стабильности реальных топлив для реактивных двигателей обеспечивают сераорганические соединения, тормозящие развитие цепей окисления углеводородов топлива. Сераорганические соединения

Таблица 6. Исследование химической стабильности трехкомпонентной смеси «декалин – ундекан – децен»

Table 6. The research of the chemical stability of the ternary mixture Decalin + Undecane + Decene

№ опыта	Содержание компонентов в смеси			Масса поглощенного кислорода, мг	Скорость поглощения кислорода, мг/мин
	X ₁ (декалин)	X ₂ (ундекан)	X ₃ (децен)		
1	1	0	0	684,5	0,502
2	0	1	0	229,7	0,133
3	0	0	1	222,3	4,158
4	2/3	1/3	0	722,3	0,420
5	1/3	2/3	0	469,1	0,351
6	0	2/3	1/3	430,2	1,121
7	0	1/3	2/3	385,9	3,196
8	2/3	0	1/3	555,5	1,016
9	1/3	0	2/3	457,9	1,388
10	0,33	0,33	0,33	503,7	1,006

в топливах для реактивных двигателей представлены сульфидами, тиофенами и меркаптанами. Исходя из возможностей, предоставляемых рынком производства, в качестве сераорганических соединений различных классов были выбраны дибутилсульфид, 2-пентилтиофен и 1-гепантиол.

Исследование влияния дибутилсульфида и 2-пентилтиофена на смесь углеводородов (20% декалина,

78% ундекана, 2% 1-метилнафталина) в количестве 0,2% и 0,4% показало, что 2-пентилтиофен наиболее эффективен в подавлении реакций окисления (табл. 7).

Достижение требуемых значений массы поглощения кислорода и максимальной скорости поглощения кислорода было осуществлено с помощью использования в составе смеси представителя класса меркаптановых соединений – 1-гепантиола. Так как меркаптаны

Таблица 7. Влияние сераорганических соединений на химическую стабильность смеси 20% декалина, 78% ундекана и 2% 1-метилнафталина

Table 7. The effect of organosulfur compounds on the chemical stability of a mixture of 20% Decalin, 78% Undecane, and 2% 1-Methylnaphthalene

Общее содержание серы	дибутилсульфид, % масс.	2-пентилтиофен, % масс.	1-гепантиол, % масс.	m_{O_2} , мг	Φ_{max} , мг/мин
0,2%	0,200	–	–	237,8	0,156
	–	0,200	–	240,7	0,109
	–	0,170	0,030	93,3	0,061
	0,085	0,085	0,030	141,5	0,059
	–	0,160	0,040	58,4	0,058
0,4%	–	0,400	–	278,2	0,204
	–	0,394	0,006	180,9	0,131
	0,197	0,197	0,006	340,8	0,232

являются агрессивными сераорганическими соединениями, при проведении эксперимента необходимо было найти минимальное возможное значение концентрации 1-гептантиола, позволяющее достигать требуемых значений.

Представленные в табл. 7 данные свидетельствуют о том, что требуемые значения показателей химической стабильности достигаются при содержании 1-гептантиола 0,04 % и 2-пентилтиофена 0,160 %. Таким образом, был установлен оптимальный состав стандартного образца ХС АК 1: декалин – 20 %; ундекан 77,8 %; 1-метилнафталин – 2 %, 1-гептантиол 0,04 % и 2-пентилтиофен – 0,16 %.

Заключение

Для создания материальной базы метрологического обеспечения квалификационных испытаний нефтепродуктов начаты работы по разработке стандартных образцов эксплуатационных свойств нефтепродуктов.

В основу работ по созданию стандартных образцов были положены требования адекватности химического состава и гарантированной воспроизводимости аттестованных характеристик. Для их реализации разработан метод обоснования состава стандартного образца эксплуатационных свойств моторных топлив на основе построения

математических моделей вида «состав смеси индивидуальных углеводородов – характеристика эксплуатационного свойства», обеспечивающий полную адекватность материала стандартного образца химическому составу нефтепродуктов и гарантированное воспроизведение метрологических характеристик стандартного образца.

Работоспособность предложенного метода показана на примере обоснования состава стандартных образцов химической стабильности топлив для реактивных двигателей.

Благодарности

Авторы выражают благодарность рецензенту статьи за ценные замечания и предложения по тексту.

Вклад соавторов

Шаталов К. В.: концепция и инициирование исследования, формулирование метода обоснования состава стандартного образца эксплуатационных свойств моторных топлив, определение замысла и структуры статьи, написание текста, курирование экспериментальных исследований.

Власенкова Л. А.: планирование и проведение экспериментальных исследований, обработка полученных результатов, перевод материалов на английский язык.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шаталов К. В. Анализ обеспеченности государственными стандартными образцами состава и свойств нефти и нефтепродуктов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 6. С. 71–76.
2. Шаталов К. В. Государственные стандартные образцы состава и свойств нефтепродуктов // Стандартные образцы. 2014. № 2. С. 48–55.
3. ГОСТ Р 8.568-2017 Государственная система обеспечения единства измерений. Аттестация испытательного оборудования. Основные положения. М.: Стандартинформ, 2018. 11 с.
4. РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методики количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2012. 62 с.
5. РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль точности результатов количественного химического анализа. М.: Стандартинформ, 2015. 114 с.
6. Ахназарова С. Л., Кафаров В. В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии: учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
7. Применение планов Шеффе для оптимизации компонентных составов в производстве термомеханической массы и бумаги на ее основе / Е. В. Дубоделова [и др.] // Новости науки и технологий. 2020. № 1(52). С. 36–43.
8. Сафонов А. С., Ушаков А. И., Гришин В. В. Химмотология горюче-смазочных материалов. СПб.: НПИКЦ, 2007. 488 с.
9. Спиркин В. Г. Химмотология. Свойства и применение топлив, смазочных и специальных материалов: учеб. пособие для студентов вузов: в 2 ч. – Часть I. Свойства и применение топлив и специальных материалов / В. Г. Спиркин [и др.]. М.: Российский государственный университет нефти и газа имени И. М. Губкина, 2014. 246 с.
10. Gainullina L. R., Tutubalina V. P. Oxidative methods for the study of structural group composition of organosulfur compounds. Chemistry and technology of fuels and oils. 2019. Vol. 55. № 3. Pp. 272–279. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-01030-8>.
11. Власенкова Л. А., Шаталов К. В., Лихтерова Н. М. Химическая стабильность современных топлив для реактивных двигателей // Труды Российского государственного университета нефти и газа им. И. М. Губкина. 2019. № 2/295. С. 107–117.

REFERENCES

1. Shatalov K. V. Analysis of the availability of reference standards of composition and properties for petroleum and petroleum products. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2015;81(6):71–76. (In Russ.).
2. Shatalov K. V. Certified reference material for petroleum products composition and properties. Measurement Standards. Reference Materials. 2014;(2):48–55. (In Russ.).

3. GOST R8.568-2017 State system for ensuring the uniformity of measurements. Verification of testing equipment. General provisions. Standartinform; Moscow: 2018. (In Russ.).
4. RMG 61–2010 State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. Standartinform; Moscow: 2012. (In Russ.).
5. RMG 76–2014 State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy. Standartinform; Moscow: 2015. (In Russ.).
6. Akhnazarova S. L., Kafarov V. V. Methods of experiment optimization in chemical technology: textbook manual for universities. 2-nd ed. Vysshaja shkola; Moscow:1985, 327 p. (In Russ.).
7. Dubodelova E. V., Herman N. A., Shpak S. I., Solov'yeva T. V. Application of cheffe's plans for optimization of component of compositions in the production of thermomechanical mass and paper on its basis. News of science and technologies. 2020;52(1):36–43. (In Russ.).
8. Safonov A. S., Ushakov A. I., Grishin V. V. Himmotologija gorjuče-smazochnyh materialov. NPIKC; Saint Petersburg: 2007. 488 p. (In Russ.).
9. Spirkin V. G. Chemotology. Properties and application of fuels, lubricants and special materials: textbook manual for university students. In 2 vol. of vol.1 Properties and application of fuels and special materials. Moscow: Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2014. 246 p. (In Russ.).
10. Gainullina L. R., Tutubalina V. P. Oxidative methods for the study of structural group composition of organosulfur compounds. Chemistry and technology of fuels and oils. 2019;55(3):272–279. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-01030-8>
11. Vlasenkova L. A., Shatalov K. V., Lihterova N. M. Chemical stability of modern jet fuels. Proceedings of Gubkin Russian state university of oil and gas. 2019;295(2):107117. (In Russ.).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шаталов Константин Васильевич – канд. техн. наук, доцент, начальник отдела квалификационной оценки топлив и масел, ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России». 121467, Россия, г. Москва, Молодогвардейская, д. 10
e-mail: 1499090@mail.ru

Власенкова Лидия Анатольевна – младший научный сотрудник отдела квалификационной оценки топлив и масел, ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России». 121467, Россия, г. Москва, Молодогвардейская, д. 10
e-mail: 1499090@mail.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Konstantin V. Shatalov – PhD (Eng.), Associate Professor, Head of the Department of Qualification Evaluation of Fuels And Oils, Federal Autonomous Enterprise «The 25-th State Research Institute of Himmotology, Ministry of Defence of Russian Federation». 10 Molodogvardeyskaya str., Moscow, 121467, Russian Federation
e-mail: 1499090@mail.ru

Lidia A. Vlasenkova – Junior Researcher of the Department of Qualification Evaluation of Fuels and Oils, Federal Autonomous Enterprise «The 25-th State Research Institute of Himmotology, Ministry of Defence of Russian Federation». 10 Molodogvardeyskaya str., Moscow, 121467, Russian Federation
e-mail: 1499090@mail.ru