

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНСПЕКТИРУЕМЫХ ПАРАМЕТРОВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

**С. В. Черепица, С. М. Бычков, А. Н. Коваленко, А. Л. Мазаник,
Н. М. Макоед, Н. Н. Гремяко*, Д. Е. Кузменков**, Я. Л. Лучинина****

Развитие методов газовой хроматографии с применением высокоэффективных капиллярных колонок позволило получать достаточно полную картину детального углеводородного состава (Detailed Hydrocarbon Composition – ДНС) бензинов и бензиновых фракций. На основе данных ДНС в ряде работ [1–8] было предложено расчетным методом получать эффективные параметры нефтепродуктов, в том числе и инспектируемые параметры автомобильных бензинов.

В работах [9–11] впервые были приведены данные о метрологически аттестованной методике определения основных инспектируемых параметров автомобильных бензинов методом газовой хроматографии. В 2001 г. разработан, утвержден и введен в действие государственный стандарт СТБ 1276–2001 [12] Республики Беларусь, регламентирующий методику определения параметров автомобильных бензинов. В 2001 г. лаборатория аналитических исследований Института ядерных проблем Белгосуниверситета была аккредитована на право проведения испытаний автомобильных бензинов по указанным выше нормативным документам. Два года интенсивной работы в рамках аккредитованной лаборатории показали, что имеется достаточно большой спрос на исследование дизельного топлива. Достижения в области газовой хроматографии дизельного топлива с точки зрения инспектируемых параметров данного нефтепродукта не велики. Распределение по температурам кипения – единственный показатель, на который имеется нормативный документ [3]. Была поставлена задача «минимум» – определять фракционный состав, цетановое число, плотность и температуру вспышки дизельного топлива по данным ДНС.

Измерения физико-химических свойств дизельного топлива выполняют газохроматографическим методом. Жидкая проба топлива вводится в хроматограф, который оборудован пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой с неполярной неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксана. В инжекторе проба переводится в паровую фазу и гелиевым газом носителем переносится в колонку, в которой углеводородные компоненты разделяются в порядке их температур кипения. Компоненты улавливаются пламенно-ионизационным (ПИД) детектором по мере их выхода из колонки. Сигнал детектора обрабатывается регистрирующей системой, которая обнаруживает пики, определяет площади под ними и идентифицирует их путем сравнения параметров удерживания с табличными параметрами. Содержание индивидуальных углеводородов определяется нормализацией площади. Цетановое число и фракционный состав определяют расчетным методом по содержанию индивидуальных веществ в анализируемой пробе. Плотность и температуру вспышки определяют расчетным методом по цетановому числу и фракционному составу.

* ОАО «Мозырский НПЗ».

** ГЭКЦ МВД Республики Беларусь.

1. Экспериментальные исследования

Измерения дизельного топлива проводили с использованием следующего оборудования (табл. 1, 2).

Таблица 1

Измерительное оборудование

Характеристики измерительного оборудования	Оборудование
Газовый хроматограф в комплекте с пламенно-ионизационным детектором с пределом детектирования не более $2 \cdot 10^{-12}$ г/с и возможностью программирования температуры термостата колонки от 50 до 320 °С со скоростью 2 °С/мин.	КристалЛюкс-4000
Система регистрации, обработки и хранения хроматографических данных	UniChrom ¹ [13–4]
Колонка хроматографическая капиллярная кварцевая с неполярной неподвижной жидкой фазой полидиметил-силоксана длиной 100 м, диаметром 0.25 мм и толщиной пленки 0.5 мкм	Rtx [®] -1 PONA

Таблица 2

Условия хроматографирования

Объект	Параметры	Значения
Программа температуры термостата колонки	Начальная температура	50 °С
	Длительность начального изотермического участка	5 мин
	Скорость нагрева термостата	2 °С /мин
	Конечная температура	320 °С
	Длительность конечного изотермического участка	0 мин
Инжектор	Температура	300 °С
	Коэффициент деления потока при 35 °С	1:100
	Объем вводимой пробы	0.2 – 0.6 мкл
Детектор	Тип	ПИД
	Температура	300 °С
	Расход водорода (топливный газ)	30 мл/мин
	Расход воздуха (окисляющий газ)	300 мл/мин
	Расход гелия (поддув)	до 30 мл/мин
Газ-носитель	Тип	гелий
	Давление на входе в колонку	400 кПа
	Расход через колонку при 50 °С составляет	3.3 мл/мин

¹ Система UniChrom в комплексе с хроматографом КристалЛюкс-4000 используется для контроля и управления режимами хроматографа. Программное обеспечение системы UniChrom позволяет выполнять обработку и расчет параметров автомобильных бензинов и дизельного топлива по МВИ.

Измерения проводили в аккредитованной лаборатории аналитических исследований Института ядерных проблем Белгосуниверситета. Анализировали контрольные образцы дизельного топлива.

Контрольные образцы готовили на Мозырском нефтеперерабатывающем заводе (МНПЗ) и рассылали в аккредитованные лаборатории для анализа нефтепродуктов стандартными методами [15–19]. Таким образом, каждый контрольный образец дизельного топлива был исследован в ЦЗЛ МНПЗ, ЦЗЛ ННПЗ (Новополоцкий нефтеперерабатывающий завод) и в 202 лаборатории химмотологического Центра Министерства обороны Республики Беларусь.

По полученным данным были определены метрологические характеристики образцов: аттестованные значения фракционного состава, цетанового числа, плотности, температуры вспышки и границы абсолютной погрешности аттестованной характеристики при доверительной вероятности 0,95 [20].

2. Идентификация и содержание индивидуальных углеводородов в топливе

В дизельное топливо входят компоненты разных классов – парафины, ароматические углеводороды, циклические углеводороды, непредельные углеводороды и другие соединения. Нормальные парафины и ароматические соединения составляют основу данного нефтепродукта. Локализованные пики нормальных парафинов и распределенные ароматические соединения определяют особый вид хроматограммы дизельного топлива (рис. 1). Количество пиков на хроматограмме в зависимости от образца нефтепродукта и используемого метода интегрирования колеблется от 700 до 900. Четко видимую гребенку пиков образуют нормальные парафины от C5 до C28, что легко проверить путем измерения смеси нормальных парафинов в указанных выше условиях.

Для решения задачи «минимум» более детальная идентификация индивидуальных углеводородов, входящих в состав дизельного топлива, не требуется.

Содержание индивидуальных соединений X_i определяется методом внутренней нормализации по формуле

$$X_i = \frac{A_i}{\sum_{j=1}^L A_j}, \quad (1)$$

где A_i – площадь под пиком i -го компонента; A_j – площадь под пиком j -го компонента; j – индекс суммирования, пробегающий последовательно по всем пикам хроматограммы; L – количество пиков на хроматограмме.

Относительные коэффициенты чувствительности ПИД для всех соединений близки к единице и в расчете концентраций не учитываются.

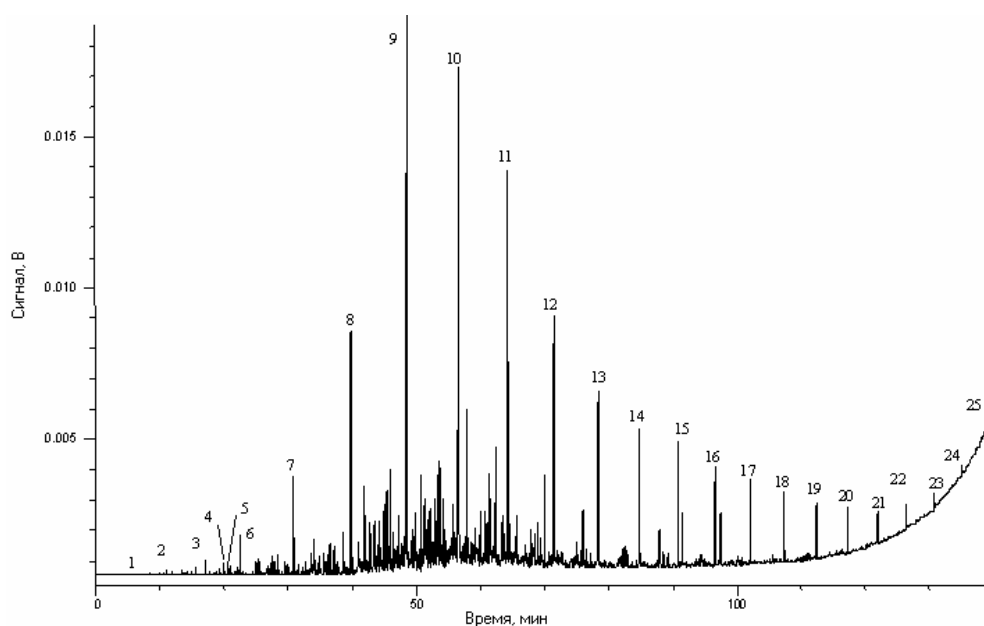


Рис. 1. Общий вид хроматограммы дизельного топлива

1. n-Pentane	8. n-Decane	15. n-Heptadecane	22. n-Tetracosane
2. n-Hexane	9. n-Undecane	16. n-Octadecane	23. n-Pentacosane
3. n-Heptane	10. n-Dodecane	17. n-Nonadecane	24. n-Hexacosane
4. 2-Methylheptane	11. n-Tridecane	18. n-Eicosane	25. n-Heptacosane
5. 4-Methylheptane	12. n-Tetradecane	19. n-Heneicosane	
6. n-Octane	13. n-Pentadecane	20. n-Docosane	
7. n-Nonane	14. n-Hexadecane	21. n-Tricosane	

3. Цетановое число дизельного топлива

В основе газохроматографического метода определения цетанового числа положено предположение, что каждому индивидуальному компоненту топлива можно поставить в соответствие определенный эффективный цетановый коэффициент. Эффективное цетановое число топлива, как смеси, находится суммированием произведений доли индивидуальных компонентов на их эффективные цетановые коэффициенты. С целью упрощения процедуры расчета вся хроматограмма разбивается на 47 групп:

$$A = \sum_{i=1}^{47} X_i \cdot A_i, \quad (2)$$

где X_i – суммарная доля углеводородов i -й фракции; A_i – эффективное цетановое число для i -й фракции в соответствии с табл. 3.

Эффективные октановые коэффициенты нами найдены методом линейной регрессии по хроматографическим данным образцов аттестованного топлива. Полученные эффективные октановые коэффициенты представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Состав и физико-химические свойства фракций
дизельного топлива**

Фракция дизельного топлива		<i>A</i> (± 0.1)
1	до н-пентана	36.1
2	н-пентан	82.1
3	между н-пентаном и н-гексаном	53.0
4	н-гексан	34.4
5	между н-гексаном и н-гептаном	78.7
6	н-гептан	47.3
7	между н-гептаном и н-октаном	13.6
8	н-октан	36.5
9	между н-октаном и н-нонаном	52.6
10	н-нонан	52.6
11	между н-нонаном и н-деканом	39.9
12	н-декан	42.9
13	между н-деканом и н-ундеканом	52.4
14	н-ундекан	52.7
15	между н-ундеканом и н-додеканом	43.7
16	н-додекан	42.7
17	между н-додеканом и н-тридеканом	39.9
18	н-тридекан	32.7
19	между н-тридеканом и н-тетрадеканом	29.5
20	н-тетрадекан	98.7
21	между н-тетрадеканом и н-пентадеканом	75.6
22	н-пентадекан	72.9
23	между н-пентадеканом и н-гексадеканом	56.0
24	н-гексадекан	81.7
25	между н-гексадеканом и н-гептадеканом	44.9
26	н-гептадекан	57.2
27	между н-гептадеканом и н-октадеканом	54.0
28	н-октадекан	56.3
29	между н-октадеканом и н-нонадеканом	54.8
30	н-нонадекан	54.3
31	между н-нонадеканом и н-эйкозаном	54.5
32	н-эйкозан	63.1
33	между н-эйкозаном и н-генэйкозаном	49.1
34	н-генэйкозан	57.2

Фракция дизельного топлива		$A (\pm 0.1)$
35	между н-генэйкозаном и н-докозаном	57.8
36	н-докозан	52.3
37	между н-докозаном и н-трикозаном	53.3
38	н-трикозан	57.5
39	между н-трикозаном и н-тетракозаном	55.8
40	н-тетракозан	60.0
41	между н-тетракозаном и н-пентакозаном	48.2
42	н-пентакозан	53.1
43	между н-пентакозаном и н-гексакозаном	35.6
44	н-гексакозан	66.3
45	между н-гексакозаном и н-гептакозаном	38.0
46	н-гептакозан	43.2
47	после н-гептакозана	55.2

В таблице использовано следующее обозначение: A – эффективное цетановое число, рассчитанное методом линейной регрессии, с погрешностью не более ± 0.1 единицы.

Анализ результатов определения цетанового числа (рис. 2) показал, что отклонение цетанового числа, рассчитанного по хроматограмме, от цетанового числа, полученного на стандартном одноцилиндровом двигателе [15], не превышает 0.5 цетановых единиц.

4. Фракционный состав

Фракционный состав определяется в два этапа. Сначала определяется распределение фракций по температурам кипения в соответствии с [20], а потом выполняется переход от температур кипения к температурам отгона по [17]. Данный метод отличается от [3] тем, что расчет выполняется по хроматограмме, представляющей собой дискретный спектр пиков. Здесь четко известно положение нормальных парафинов и отпадает надобность в предварительной калибровке системы смесью нормальных парафинов.

Зависимость температур кипения по [3] и температур отгона по [17] представляет собой полином вида

$$T_{\chi} = -9.12 \cdot 10^{-6} \cdot (T_{\chi}^*)^3 + 8.007 \cdot 10^{-3} \cdot (T_{\chi}^*)^2 - 1.446 \cdot T_{\chi}^* + 268.0, \quad (3)$$

где T_{χ}^* – температура кипения χ процентов смеси по [20] в $^{\circ}\text{C}$; T_{χ} – температура отгона в $^{\circ}\text{C}$, соответствующая χ проценту отгона нефтепродукта по [17].

Отклонение температуры отгона, измеренной по хроматограмме и по [17] не превышает 15 $^{\circ}\text{C}$.

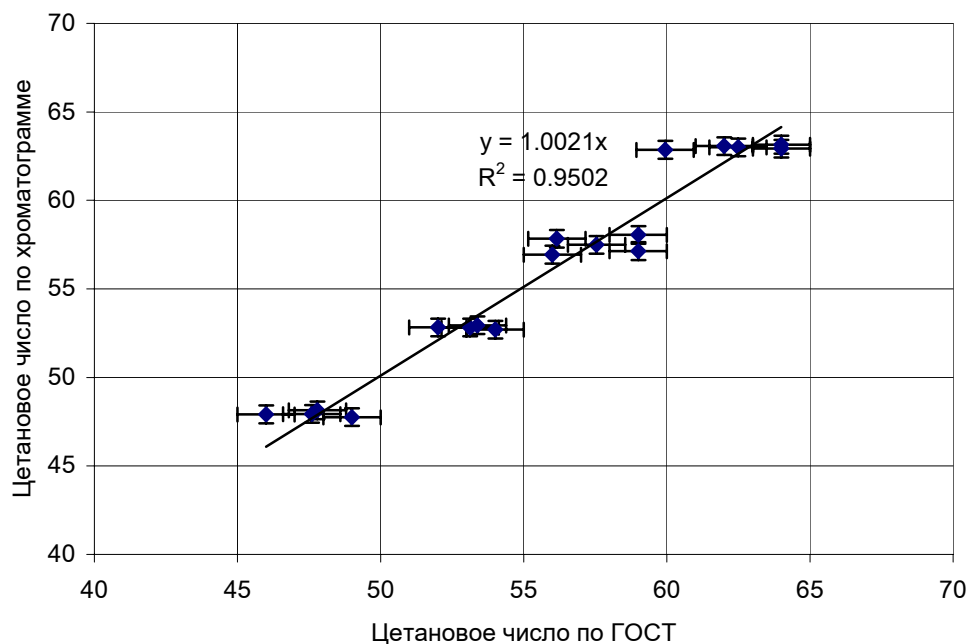


Рис. 2. Расхождения между цетановыми числами, измеренными по ГОСТ 3122 и по хроматограмме. Отклонение от среднего результатов измерений по ГОСТ 3122 составляют ± 2 цетановые единицы. Отклонение от среднего результатов измерений по хроматограмме не превышают ± 0.5 цетановых единиц

Пример кривой разгонки, полученной по хроматографическим данным, приведен на рис. 3.

5. Плотность

Плотность дизельного топлива ρ , г/см³, при 15 °С рассчитывают по формуле

$$\rho = 1.0593 - \sqrt{0.5352 + 0.000715 \cdot T_{50} - 0.1263 \cdot (\lg T_{50})^2 + 0.00129 \cdot A}, \quad (4)$$

где A – цетановое число, вычисленное по формуле (2); T_{50} – температура, °С, отгона 50 % дизельного топлива, вычисленная по формуле (3).

6. Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле

Экспериментально было установлено, что температура вспышки дизельного топлива линейно зависит от цетанового числа (рис. 4).

Температуру вспышки, °С, рассчитывают по формуле

$$T_g = 0.675 \cdot A + 30.8, \quad (5)$$

где A – цетановое число, вычисленное по формуле (2).

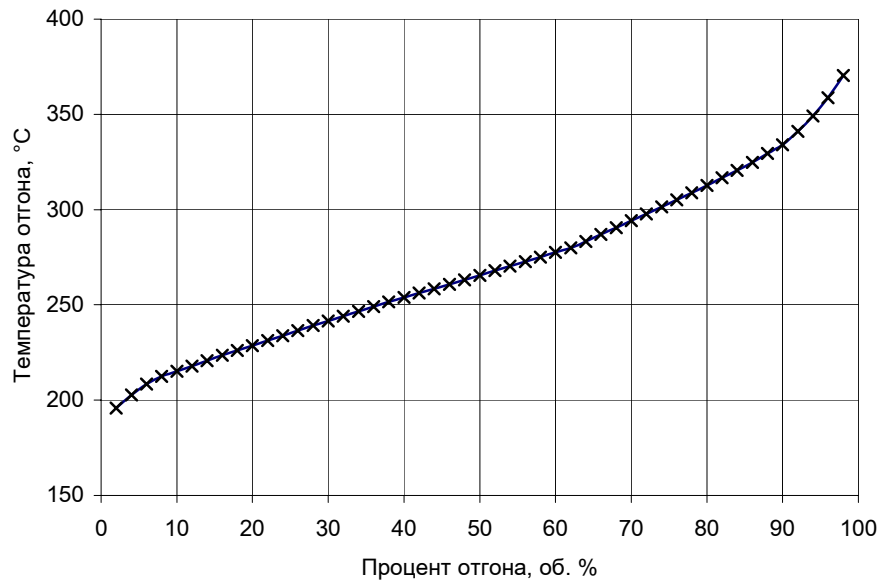


Рис. 3. Пример кривой разгонки дизельного топлива, получаемой по хроматограмме

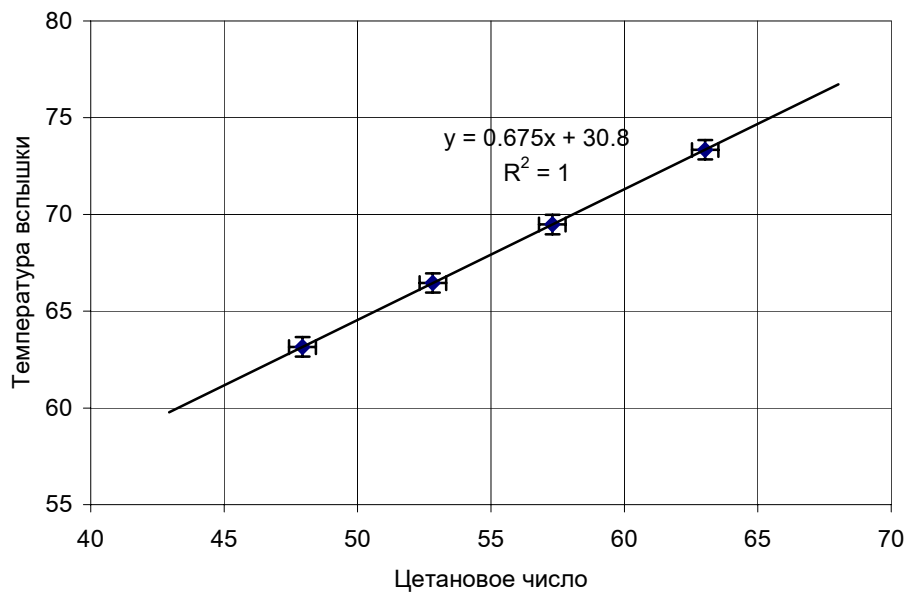


Рис. 4. Зависимость температуры вспышки от цетанового числа дизельного топлива

7. Метрологические характеристики методики

Разработанная методика обеспечивает определение физико-химических свойств дизельного топлива с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 4.

Таблица 4

Характеристики погрешности измерений цетанового числа, фракционного состава, плотности и температуры вспышки

Наименование показателя качества	Показатель сходимости $\sigma_{cx,p}^0 [\Delta]$ при доверительной вероятности 0.95	Границы основной абсолютной погрешности при доверительной вероятности 0.95
Цетановое число	0.3	± 3.0
Фракционный состав, представленный температурами, °С: 50 % отгона	1.5	± 15.0
96 % отгона	1.5	± 15.0
Плотность при 20 °С, кг/м ³	1.4	± 8.0
Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С	0.2	± 6.0

Представленные в таблице значения абсолютной погрешности обусловлены погрешностями контрольных образцов дизельного топлива. Возможно уменьшение погрешности методики за счет увеличения аккредитованных лабораторий, принимающих участие в аттестации образцов.

8. Заключение

Таким образом, по результатам только одного газохроматографического измерения образца дизельного топлива, длящегося порядка 140 мин, можно определить в комплексе такие важные его характеристики, как: содержание нормальных парафинов, фракционный состав, соответствующий ГОСТ 2177, цетановое число, соответствующее ГОСТ 3122, плотность, соответствующую ГОСТ 3900, температуру вспышки, соответствующую ГОСТ 6356.

Разработанная методика комплексного анализа параметров дизельного топлива может использоваться как альтернативная методам по ГОСТ, ISO, ASTM и EN. Ее могут использовать организации, не имеющие специфического оборудования для воспроизведения стандартных методов. Стабильность воспроизводимости результатов позволяет четко выявлять несоответствие продуктов ГСМ их сертификатам, когда имеются факты фальсификации смешения и разбавления ГСМ.

Потребителями данной методики могут быть любые производители, поставщики, переработчики или получатели нефтепродуктов или нефтяных фракций, а также контрольные лаборатории и организации по исследованию нефти и нефтепродуктов. Возможность расчета на основе данных углеводородного анализа довольно большого количества эффективных параметров как промежуточных, так и товарных видов нефтепродуктов позволяет использовать данную

МВИ при построении на нефтеперерабатывающих предприятиях системы прогнозирования и оптимизации процессов компаундирования при производстве бензинов, реактивного и дизельного топлива [20].

Литература

1. МВИ.МН 998-99 Методика газохроматографического определения параметров автомобильных бензинов.
2. СТБ 1276-2001 Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Методика определения параметров.
3. ASTM D 2887-93 Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
4. ГОСТ 6356-75 Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.
5. *Бычков С. М., Гацуха С. В.* и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000. Т. 66. С.58.
6. *Бычков С. М., Гацуха С. В.* и др. // Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. 2000. P.1621.
7. *Бычков С. М., Гацуха С. В.* и др. // Химия и технология топлива и масел. 2001. № 4 (508). С. 44.
8. ТУ РБ 14597800.001-98 Система регистрации, обработки и хранения спектрометрической информации ЮНИХРОМ 97. Технические условия.
9. Restek. Каталог хроматографических аксессуаров за 2001 г. С. 26.
10. ГОСТ 3122-67 Топлива дизельные. Метод определения цетанового числа.
11. ГОСТ 2177-99 Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
12. ГОСТ 3900-85 Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
13. ГОСТ 27768 Топливо дизельное. Определение цетанового индекса расчетным методом.
14. *Черепица С. В., Мазаник А. Л.* // Тр. междунар. науч.-практ. конф. «Качество-99», 1999 г. С. 146.
15. ГОСТ 305-82 Топливо дизельное. Технические условия.
16. ТУ 38.1011348-99 Топливо дизельное экологически чистое. Технические условия.
17. ТУ 38.401-58-110-94 Топливо дизельное экспортное. Технические условия.
18. ТУ 38.101889-00 Топливо дизельное зимнее ДЗп с депрессорной присадкой. Технические условия.
19. ТУ 38.001355-99 Топливо летнее для дизелей. Технические условия.
20. *Черепица С. В., Бычков С. М.* и др. // Химия и технология топлива и масел. 2003. № 6. С. 45.

DETERMINATION OF THE BASIC INSPECTED DIESEL FUELS PARAMETERS BY GAS CHROMATOGRAPH METHOD

**S. V. Charapitsa, S. M. Bychkow, A. M. Kavalenka, A. L. Mazanik,
M. M. Makajed, N. N. Hremiaka*, D. E. Kuzmiankou**, J. L. Luchynina****

Gas chromatograph method for determination of the basic inspected diesel fuels parameters has been developed. In one measurement, that lasts about 140 minutes, concentration of normal paraffins, boiling range distribution, cetane number, density, ignition point of diesel fuel sample could be determined. The method could be used by any manufacturer, contributor, oil refinery or consumers of petrochemicals or petroleum fractions as testing laboratories and petroleum/petrochemicals research organizations.

* Mosyr Refinery, Belarus.

** State Expert Forensic Center of Republic of Belarus.