

Определение инспектируемых параметров дизельных топлив

Разработана методика определения инспектируемых параметров дизельных топлив с использованием газовой хроматографии. За одно измерение, длящееся порядка 140 мин, можно определить содержание n-парафиновых углеводородов, фракционный состав, цетановое число, плотность и температуру вспышки образца. Предлагаемую методику могут использовать любые производители, поставщики, переработчики и получатели нефтяных фракций или нефтепродуктов, а также контрольные лаборатории и исследовательские организации.

Развитие методов газовой хроматографии с применением высокоэффективных капиллярных колонок способствовало определению детального углеводородного состава (Detailed Hydrocarbon Composition — DHC) бензиновых фракций и товарных бензинов. На основе данных DHC в ряде работ [1—8] предложены методы расчета эффективных параметров нефтепродуктов, в том числе инспектируемых параметров автомобильных бензинов.

В работах [9—11] впервые приведены данные о метрологически аттестованной методике определения основных инспектируемых параметров автомобильных бензинов с использованием газовой хроматографии. В 2001 г. в Республике Беларусь разработан, утвержден и введен в действие государственный стандарт — СТБ 1276—2001 [12], регламентирующий методику определения параметров автомобильных бензинов.

В этом же году лаборатория аналитических исследований Института ядерных проблем Белорусского государственного университета была аккредитована на право проведения испытаний автомобильных бензинов в соответствии с указанным нормативным документом. Два последующих года интенсивной работы лаборатории показали достаточно большой спрос на исследования и дизельных топлив.

Достижения в области газовой хроматографии с точки зрения инспектируемых параметров дизельных топлив невелики. Распределение по температурам кипения — единственный показатель, регламентируемый нормативным документом [8]. В связи с этим лабораторией была поставлена задача «минимум» — определять по данным DHC фракционный состав, цетановое число, плотность и температуру вспышки дизельного топлива.

Для измерения этих характеристик методом газовой хроматографии использовали следующее оборудование:

* газовый хроматограф Кристаллюкс-4000 в комплекте с пламенно-ионизационным детектором — ПИД (пределы детектирования — не более $2 \cdot 10^{-12}$ гС/с) и возможностью программирования температуры термостата колонки от 50 до 320°C со скоростью 2 град/мин;

* систему UniChrom* [13, 14] для регистрации, обработки и хранения хроматографических данных;

* хроматографическую капиллярную кварцевую колонку Rtx®-1 PONA (длина — 100 м, диаметр — 0,25 мм, толщина пленки — 0,5 мкм) с неполярной неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксана.

Условия хроматографирования:

* начальная температура термостата колонки — 50°C, длительность начального изотермического участка — 5 мин, скорость нагрева термостата — 2 град/мин, конечная температура термостата колонки — 320°C, длительность конечного изотермического участка — 0 мин;

* температура инжектора — 300°C, коэффициент деления потока при 35°C — 1:100, объем вводимой пробы — 0,2—0,6 мкл;

* температура детектора — 300°C, расход водорода (топливного газа) — 30 мл/мин, воздуха (окисляющего газа) — 300 мл/мин, гелия (поддува) — до 30 мл/мин;

* газ-носитель — гелий, давление на входе в колонку — 400 кПа, расход через колонку при 50°C — 3,3 мл/мин.

Проба топлива после ввода в хроматограф переводится в инжекторе в паровую фазу и гелиевым газом-носителем переносится в колонку, в которой углеводородные компоненты разделяются в порядке их температур кипения. Компоненты улавливаются ПИД 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.

* Система UniChrom в комплексе с хроматографом Кристаллюкс-4000 используется для контроля и управления режимами хроматографа. Ее программное обеспечение позволяет выполнять обработку и расчет параметров автомобильных бензинов и дизельных топлив по методике выполнения измерений (МВИ).

Содержание индивидуальных углеводородов определяется нормализацией площади. Цетановое число и фракционный состав рассчитывают по содержанию индивидуальных веществ в анализируемой пробе, плотность и температуру вспышки — по цетановому числу и фракционному составу.

Контрольные образцы дизельных топлив для анализа готовили на Мозырском НПЗ и расслали в аккредитованные лаборатории для анализа нефтепродуктов стандартными методами [15—19]. Таким образом, каждый контрольный образец был исследован в центральных заводских лабораториях Мозырско-го и Новополоцкого НПЗ и в 202 лабораториях Химмотологи-ческого центра Министерства обороны Республики Беларусь.

По полученным данным были определены метрологические характеристики образцов — аттестованные значения фракционного состава, цетанового числа, плотности, температуры вспышки, а также границы абсолютной погрешности аттестованной характеристики при доверительной вероятности 0,95.

Идентификация и содержание индивидуальных углеводородов

В состав дизельного топлива входят соединения разных классов — парафиновые, ароматические, нафтеновые, непредельные и др. Но его основу составляют *n*-парафиновые и ароматические углеводороды. Локализованные пики *n*-парафинов и распределенные пики ароматических соединений определяют особый общий вид хроматограммы дизельного топлива (рис. 1).

Число пиков на хроматограмме в зависимости от образца топлива и используемого метода интегрирования колеблется от 700 до 900. Четко видимую гребенку пиков образуют *n*-парафины C_5 — C_{28} , что легко проверить хроматографированием смеси *n*-парафинов в указанных выше условиях.

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

Содержание X_i индивидуальных соединений определяется методом внутренней нормализации по формуле:

$$X_i = A_i / \sum_{j=1}^L A_j$$

где A_i, A_j — площадь под пиком соответственно *i*-го и *j*-го компонентом; L — число пиков на хроматограмме.

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

Цетановое число

Газохроматографический метод определения цетанового числа основан на предположении, что каждому индивидуальному компоненту топлива соответствует определенное эффективное цетановое число. Эффективное цетановое число A топлива как смеси находится суммированием произведений доли индивидуальных компонентов на их эффективные цетановые числа.

Для упрощения процедуры расчета хроматограмма разбивается на 47 групп (табл. 1):

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

где X_i — суммарная доля углеводородов *i*-й фракции; A_i — эффективное цетановое число для *i*-й фракции в соответствии с табл. 1.

Значения эффективного цетанового числа A , рассчитанные методом линейной регрессии с погрешностью не более $\pm 0,1$ ед., приведены в табл. 1.

По результатам определения цетанового числа (рис. 2), отклонение его значения, рассчитанного по хроматограмме, от значения, полученного на стандартном одноцилиндровом двигателе [15], не превышает 0,5 ед.

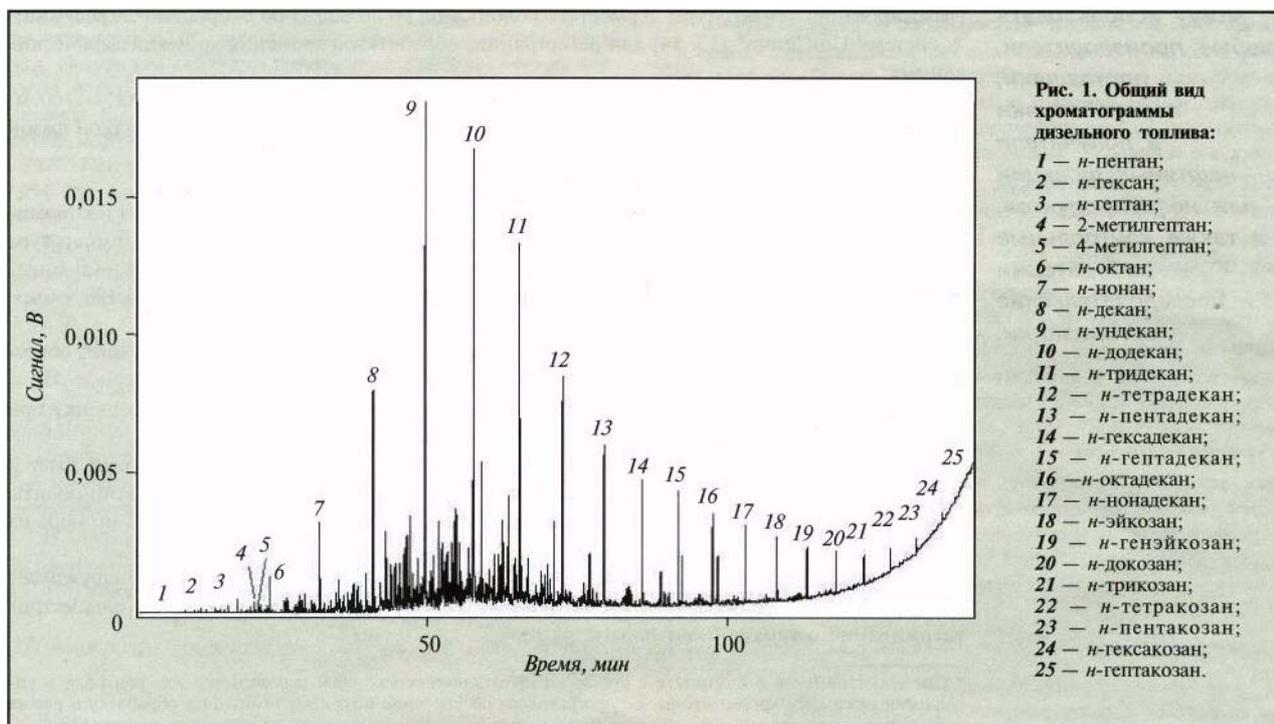


Таблица 1

Номер хроматографической группы дизельного топлива	хроматографическая группа	A (±0,1)	Номер хроматографической группы дизельного топлива	хроматографическая группа	A (±0,1)
1	До н-пентана	36,1	25	Между н-гексадеканом и н-гептадеканом	44,9
2	н-Пентан	82,1	26	н-Гептадекан	57,2
3	Между н-пентаном и н-гексаном	53,0	27	Между н-гептадеканом и н-октадеканом	54,0
4	н-Гексан	34,4	28	в-Октадекан	56,3
5	Между н-гексаном и н-гептаном	78,7	29	Между в-октадеканом и н-нонадеканом	54,8
6	н-Гептан	47,3	30	н-Нонадекан	54,3
7	Между н-гептаном и н-октаном	13,6	31	Между н-нонадеканом и н-эйкозаном	54,5
8	н-Октан	36,5	32	н-Эйкозан	63,1
9	Между н-октаном и н-нонаном	52,6	33	Между н-эйкозаном и в-генэйкозаном	49,1
10	н-Нонан	52,6	34	н-Генэйкозан	57,2
11	Между н-нонаном и н-деканом	39,9	35	Между н-генэйкозаном и в-докозаном	57,8
12	н-Декан	42,9	36	н-докозан	52,3
13	Между н-деканом и н-ундеканом	52,4			
14	н-Ундекан	52,7	37	Между н-докозаном и н-трикозаном	53,3
15	Между н-ундеканом и н-додеканом	43,7	38	н-Трикозан	57,5
16	н-Додекан	42,7	39	Между н-трикозаном и н-тетракозаном	55,8
17	Между н-додеканом и н-тридеканом	39,9	40	н-Тetraкозан	60,0
18	н-Тридекан	32,7	41	Между н-тетракозаном и н-пентакозаном	48,2
19	Между н-тридеканом и н-тетрадеканом	29,5	42	н-Пентакозан	53,1
20	н-Тетрадекан	98,7	43	Между н-пентакозаном и н-гексакозаном	35,6
21	Между н-тетрадеканом и н-пентадеканом	75,6	44	н-Гексакозан	66,3
22	н-Пентадекан	72,9	45	Между н-гексакозаном и н-гептакозаном	38,0
23	Между н-пентадеканом и н-гексадеканом	56,0	46	н-Гептакозан	43,2
24	н-Гексадекан	81,7	47	После н-гептакозана	55,2

Фракционный состав

Этот показатель определяют в два этапа. Сначала находят распределение фракций по температурам кипения в соответствии с методом [8], а потом переходят от температур кипения к температурам отгона по методу [17]. Последним методом в отличие от метода [8] расчет выполняется по хроматограмме, представляющей собой дискретный спектр пиков. Здесь четко

известно положение н-парафинов и отпадает надобность в предварительной калибровке системы по их смеси.

Зависимость температур кипения по [8] и температур отгона по [17] представляет собой полином вида:

$$t_x = -9,12 \cdot 10^{-16} (t_x^*)^3 + 8,007 \cdot 10^{-3} (t_x^*)^2 - 1,446 t_x^* + 268 \quad (2)$$

где t_x — температура отгона, соответствующая доле X (%) отгона нефтепродукта по [17], °C; t_x^* — температура кипения доли X (%) смеси по [8], °C.

Отклонение температуры отгона, измеренной по хроматограмме, от определенной по методу [17], не превышает 15 град.

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

Плотность

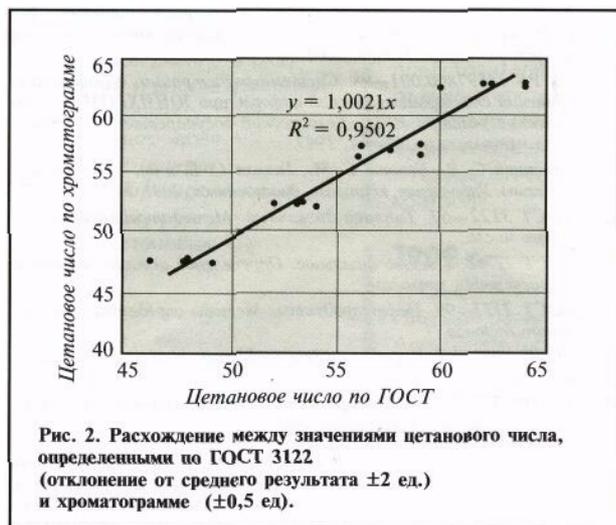
Плотность ρ (г/см³) при 15°C дизельного топлива рассчитывают по формуле:

$$\rho = 1,0593 - \sqrt{0,5352 + 0,000715 t_{50} - 0,1263 (\lg t_{50})^2 + 0,00129 A}$$

где t_{50} — температура отгона 50% дизельного топлива, вычисленная по формуле (2), °C; A — цетановое число, вычисленное по формуле (1).

Температура вспышки (в закрытом тигле)

Экспериментально установлено, что температура t_B (°C) вспышки дизельного топлива линейно зависит от цетано-



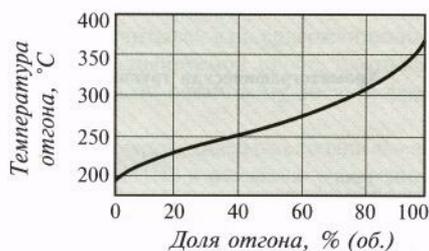


Рис. 3. Пример кривой разгонки дизельного топлива, полученной по хроматограмме.

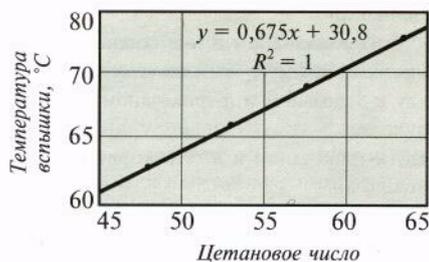


Рис. 4. Зависимость температуры вспышки от цетанового числа дизельного топлива.

Таблица 2

Показатели	Показатель сходимости*	Границы абсолютной погрешности*
Цетановое число	0,3	±3
Фракционный состав, °C		
50%	1,5	+15
96%	1,5	+15
Плотность при 20°C, кг/м ³	1,4	+8
Температура вспышки (в закрытом тигле), °C	0,2	+6

* При доверительной вероятности 0,95.

вого числа (рис. 4). Ее рассчитывают по формуле:

$$t_B = 0,675A + 30,8$$

где A — цетановое число, вычисленное по формуле (1).

Метрологические характеристики методики

Разработанная методика обеспечивает определение физико-химических характеристик дизельных топлив с погрешностями, не превышающими значений, приведенных в табл. 2. Значения абсолютной погрешности обусловлены погрешностями контрольных образцов дизельных топлив. Погрешность методики можно уменьшить, увеличив число аккредитованных лабораторий, принимающих участие в аттестации образцов.

Таким образом, по результатам только одного газохроматографического анализа, длящегося около 140 мин, можно

определить комплекс важных характеристик дизельного топлива: содержание n -парафинов; фракционный состав, соответствующий ГОСТ 2177; цетановое число, соответствующее ГОСТ 3122; плотность, соответствующую ГОСТ 3900; температуру вспышки, соответствующую ГОСТ 6356.

Разработанную методику можно использовать как альтернативную методам по ГОСТ, ISO, ASTM и EN, а также в организациях, не имеющих специального оборудования для воспроизведения стандартных методов. Стабильность воспроизводимости результатов позволяет четко выявлять несоответствие нефтепродуктов их сертификатам в случае фальсификации (смешения и разбавления).

Возможность расчета на основе данных углеводородного анализа довольно большого числа эффективных параметров как промежуточных, так и товарных нефтепродуктов позволяет использовать данную МВИ на нефтеперерабатывающих предприятиях для построения систем прогнозирования и оптимизации процессов компаундирования при производстве бензинов, реактивных и дизельных топлив.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Walsh R. P., Mortimer J. V. — *Hydrocarb. Proces.*, 1971, N 9, p. 153-158.
- Andersen P. C., Sharkey J. M., Walsh R. P. — *Journal of the Institute of Petroleum*, 1972, v. 58, N560, p. 83-89.
- Карлин И. П., Леоятьева С. А., Семкин Е. П. и др. — *Журнал аналитической химии*, 1984, т. 39, № 1, с. 75.
- Durand J. R., Boscher Y., Petroff N. et al. — *Journal of Chromatography*, 1987, v. 395, N 7, p. 229-240.
- ASTM D 5134—92. Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n -Nonane by Capillary Gas Chromatography.
- Durand J. R., Boscher Y., Petroff N. et al. — *Journal of Chromatography*, 1987, v. 395, N 7, p. 241-254. 1. ASTM D 4815-94a. Standard Test Method for MTBE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amil Alcohol and C_1 to C_4 Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography.
- ASTM D 2887-93. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
- МВИ МН 998—99. Методика газохроматографического определения параметров автомобильных бензинов. РУП «Белорусский государственный институт метрологии». Минск, 1988.
- Charapitsa S. V., Bychkov S. M., Kavalenka A. N. et al. — In: *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy*, 2000, p. 1621.
- Бычков С. М., Гациха С. В., Коваленко А. Н. и др. — *ХТМ*, 2001, № 4, с. 44-48.
- СТБ 1276—2001. Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Бензин неэтилированный. Методика определения параметров. НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации». Минск, 2001.
- ТУ РБ 14597800.001—98. Система регистрации, обработки и хранения спектрометрической информации ЮНИХРОМ 97. Технические условия. РУП «Белорусский государственный институт метрологии». Минск, 1997.
- Черепица С. В., Бычков С. М., Гациха С. В. и др. — *Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика*, 2001, №3, с. 68—75.
- ГОСТ 3122—67. Топлива дизельные. Метод определения цетанового числа.
- ГОСТ 27768. Топливо дизельное. Определение цетанового индекса расчетным методом.
- ГОСТ 2177—99. Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава.
- ГОСТ 3900—85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности.
- ГОСТ 6356—75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле.

Институт ядерных проблем Белорусского государственного университета, ОАО «Мозырский НПЗ»,

Государственный экспертно-криминалистический центр МВД РБ