

4. Исследованные тройные твердые растворы  $Zn_xCd_{1-x}S(Se)$  могут быть использованы в качестве калибраторов высокого давления.

1. Абрикосов Н.Х., Банкина В.Ф., Порецкая Л.В. и др. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., 1975.
2. Чижиков Д.М., Счастливый В.П. Теллур и теллуриды. М., 1975.
3. Они же. Селениселениды. М., 1964.
4. Радауцан С.И., Цуркан А.Е. Теллурид цинка. Кишинев, 1972.
5. Берченко Н.Н., Кревс В.Е., Средин В.Р. Полупроводниковые твердые растворы и их применение. М., 1982.
6. Баранский П.И., Клочков В.П., Петкевич А.А. Полупроводниковая электроника. Киев, 1975.
7. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. М., 1988. Т.1,2.
8. Скумс В.Ф., Скоропанов А.С., Валевский Б.Л. и др. // Техника и технология высоких давлений. Мн., 1990. С.3.
9. Pistorius C.W.F. // Progress in Sol. St. Chem. 1976. Vol.11. P.1.
10. Брэдли К. Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. М., 1972.
11. Qadri S.B., Skelton E.F., Webb A.W. // Physica. 1986. Vol. 139–140B. P.341.

Поступила в редакцию 10.12.98.

УДК 543.544 : 543.8

*С.М.БЫЧКОВ, С.В.ГАЦИХА, А.Н.КОВАЛЕНКО, А.Л.МАЗАНИК,  
С.В.ЧЕРЕПИЦА, Д.Е.КУЗМЕНКОВ, Я.Л.ЛУЧИНИНА, Н.Н.ГРЕМЯКО*

### **АВТОМАТИЧЕСКОЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА И ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ\***

The automatic gas chromatographic system for the detailed hydrocarbon analysis (DHA) of various petroleum fractions and products has been developed. Application of this method to the automatic determination of research octane number (RON), motor octane number (MON), vapor pressure (VP), density and simulated distillation (SD) is demonstrated. The high reproducibility and the reliability of developed system in the Central Laboratory of the Mozyr oil refinery has been achieved. This method is certified at The State Metrology Committee of Belarus (№ МВИ.МН 998-99).

Обеспечение контроля технологических процессов переработки нефти требует знания детального анализа о качественном и количественном составе углеводородов как в сырой нефти, так и в нефтяных дистиллятах, бензинах и других продуктах переработки нефти. На сегодняшний день многие фирмы, производители аналитического оборудования, разрабатывают и предлагают системы, позволяющие осуществлять детальный углеводородный анализ (detailed hydrocarbon analysis – DHA) [1–6]. На основе данных DHA бензинов путем компьютерных расчетов можно получать такие важные характеристики, как фракционный состав [7–9], давление насыщенных паров (ДНП), плотность и детонационную стойкость бензинов, выраженную октановым числом по исследовательскому методу (research octane number – RON) и по моторному методу (motor octane number – MON). Качественный и количественный состав бензинов дает возможность определить содержание групп нормальных парафинов, изопарафинов, ароматики, нафтенов и олефинов (ПИАНО) и содержание оксидантов (спирты и эфиры), которые используются для производства высокооктановых бензинов [6].

Возможность решения подобных задач обусловлена применением капиллярных колонок высокого разрешения, позволяющих добиваться полного разделения всех углеводородных компонентов исследуемых смесей. Любые системы, использующие капиллярные колонки высокого разрешения для разделения и последующей идентификации вплоть до 1000 компонентов, имеют жесткие требования к стандартам систем обработки данных. Особенно это касается алгоритма автоматической идентификации хромато-

\* Данная методика аттестована в Госстандарте Республики Беларусь и занесена в Государственный реестр (№МВИ.МН 998-99).

грамм. Известные программные пакеты DHA, например производства фирм Hewlett-Packard и Varian, могут работать только со своими системами регистрации и обработки хроматографических данных CHEMSTATION и STAR WORKSTATION соответственно. В подавляющем числе контрольных лабораторий, связанных с анализом бензинов, имеются газовые хроматографы различных типов. И химикам-аналитикам, естественно, желательно располагать системой DHA, которую можно реализовать на имеющемся аналитическом оборудовании. Таким требованиям соответствует разработанная система регистрации, хранения и обработки хроматографической информации ЮНИХРОМ [10]. Автономный широкодиапазонный АЦП имеет встроенный прецизионный усилитель малых токов, что позволяет снимать сигнал непосредственно с детектора хроматографа. Эта уникальная возможность позволяет подключать систему ЮНИХРОМ к любому типу хроматографа.

Нами были собраны и систематизированы данные по основным углеводородам, встречающимся в технологических процессах производства бензинов. Разработана методика анализа детального углеводородного состава и расчета основных параметров неэтилированных автомобильных бензинов. Методы расчета комплексных характеристик указанных бензинов были запрограммированы, а разработанный пакет программного обеспечения — интегрирован в систему ЮНИХРОМ.

### **Экспериментальные исследования**

Разработанная методика была апробирована в трех организациях: лаборатории аналитических исследований НИИ ядерных проблем Белгосуниверсита на хроматографе Цвет-500, отделе физико-химических исследований Государственного экспертно-криминалистического центра МВД Беларуси на хроматографе HP5890 и в ЦЗЛ ОАО «Мозырский НПЗ» на хроматографе HP5890II. На всех трех приборах были установлены однотипные колонки HP-1 №19091Z-115. Регистрация и обработка данных осуществлялась системой ЮНИХРОМ. Для достижения хорошей стабильности и воспроизводимости получаемых результатов на приборе Цвет-500 управление всеми температурными параметрами осуществлялось непосредственно системой ЮНИХРОМ без использования штатного блока управления БУ-125.

Для проведения межлабораторных сравнительных измерений в топливных лабораториях Новополоцкого НПЗ, Мозырского НПЗ и химмотологического центра топлива МО Республики Беларусь были приготовлены бензиновые смеси. Измерения их октановых чисел по исследовательскому и моторному методам были выполнены на установках испытания топлива УИТ-80 по ГОСТ 8226-82 и ГОСТ 511, фракционного состава по ГОСТ 2177-82 через 2% отгона, давления насыщенных паров по ГОСТ 1756-52 и плотности по ГОСТ 3900. Всего было получено 20 образцов бензиновых смесей. Были также приобретены образцы высокооктановых бензинов марки АИ-98 производства Финляндии.

**Идентификация и содержание индивидуальных углеводородов бензина.** Первым этапом выполнения анализа бензинов является расшифровка измеренной хроматограммы, содержащей не менее 250 пиков с концентрациями выше 0,01 массового %.

Для выполнения идентификации получаемых хроматограмм была составлена библиотека хроматографических данных, состоящая из приведенных времен, линейных и логарифмических индексов удерживания наиболее часто встречающихся компонентов при производстве бензинов. Для этого на капиллярной колонке HP-1 №19091Z-115 длиной 50 м, с внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной пленки 0,52 мкм неполярной, жидкой фазы диметилполисилоксана были записаны хроматограммы стандартных калибровочных смесей производства фирмы SUPELCO: PIANO-mix №4-7489, Petroleum Refinery reformat №4-4593, Qualitative Reference Alkylate

Standard №4-8267, Qualitative Reference Reformate Standard №4-8266, Qualitative Reference Naphtha Standard №4-8265.

Пики, не указанные в сертификатах к этим смесям, были идентифицированы на хромато-масс-спектрометре HP 5890/5972. Всего было идентифицировано 330 пиков, от метана до *n*-гексадекана включительно. Суммарная молярная доля неидентифицированных пиков в исследуемых бензинах, как правило, не превосходит 0,5%. Идентификация индивидуальных компонентов исследуемых бензинов осуществлялась по относительным индексам удерживания. Расчет массового содержания каждого компонента проводился по методу внутренней нормализации с учетом фактора отклика детектора.

По измеренным концентрациям индивидуальных компонентов суммированием определяются концентрации групп углеводородов разных классов. Для определения воспроизводимости результатов количественного анализа ПИАНО-групп, выполненного по разработанной методике, Мозырским НПЗ предоставлены данные по концентрациям групп углеводородов для пяти образцов. Результаты сравнительного анализа показали, что относительная погрешность измерения групповых концентраций углеводородов не превышает 3%.

**Детонационная стойкость бензинов.** В основу газохроматографического метода определения детонационной стойкости бензинов, выражаемой октановым числом, положено предположение, что каждому индивидуальному компоненту бензина можно поставить в соответствие определенный эффективный октановый коэффициент. Эффективное октановое число бензина, как смеси, находится суммированием произведений массовой доли индивидуальных компонентов на их эффективные октановые коэффициенты. С целью упрощения процедуры расчета вся хроматограмма разбивается на 31 группу [1,2]:

$$\Theta = \sum_{i=1}^{31} W_i \cdot \Theta_i \quad (1)$$

где  $\Theta$  – октановое число бензина,  $W_i$  – массовая доля *i*-й октановой группы бензина,  $\Theta_i$  – эффективное октановое число компонентов в *i*-й группе.

Эффективные октановые коэффициенты нами найдены методом линейной регрессии по хроматографическим данным образцов аттестованных бензинов. Полученные эффективные октановые коэффициенты представлены в таблице.

Анализ результатов определения октанового числа по моторному (рис.1) и исследовательскому методам (рис.2) показал, что отклонение октанового числа, рассчитанного по хроматограмме, от октанового числа, полученного на стандартном одноцилиндровом двигателе [11,12], не превышает 0,5 октановых единиц.

**Давление насыщенных паров.** Давление насыщенных паров бензина представляет собой важную в практическом отношении характеристику, которая является функцией его молекулярного состава и может быть также рассчитана по хроматографическим данным ДНА.

Расчет давления насыщенных паров производят по формуле:

$$P = \sum_{i=1}^{31} C_{gi} \cdot p_i^0, \quad (2)$$

где  $P$  – давление насыщенных паров,  $C_{gi}$  – молярная доля *i*-й октановой группы бензина,  $p_i^0$  – эффективное парциальное давление компонентов в *i*-й группе в соответствии с таблицей.

Отклонение давления насыщенных паров, рассчитанного по хроматограмме и измеренного по [13], не превышает 5 кПа (рис.3).

## Состав и физико-химические свойства хроматографических групп бензина

Хроматографическая группа	Молекулярная Масса, а.е.м.	ДНП, Па	MON	RON
До <i>n</i> -бутана	47	496 100	102,57	125,44
<i>n</i> -Бутан	48	348 500	88,90	113,12
Между <i>n</i> -бутаном и 2-метилбутаном	47	286 900	80,34	215,66
2-Метилбутан	72	141 500	89,78	96,25
Между 2-метилбутаном и <i>n</i> -пентаном	70	123 300	115,08	180,32
<i>n</i> -Пентан	72	107 800	59,71	30,85
Между <i>n</i> -пентаном и 2-метилпентаном	76	67 800	110,37	122,76
2-, 3-Метилпентан и компоненты между ними	86	44 600	74,60	108,90
Между 3-метилпентаном и <i>n</i> -гексаном	82	36 300	77,28	104,40
<i>n</i> -Гексан	86	34 300	38,23	19,46
Между <i>n</i> -гексаном и бензолом	92	30 600	58,26	124,14
Бензол	78	22 300	87,33	111,94
Между бензолом и 2-метилгексаном	95	19 300	41,48	43,47
2-, 3-Метилгексан и компоненты между ними	100	16 600	89,50	55,74
Между 3-метилгексаном и <i>n</i> -гептаном	96	14 600	91,53	90,36
<i>n</i> -Гептан	100	11 200	34,38	15,04
Между <i>n</i> -гептаном и толуолом	94	10 600	49,56	34,38
Толуол	92	7 200	93,85	126,28
Между толуолом и 2-метилгептаном	114	5 300	70,07	188,36
2-, 3-Метилгептан и компоненты между ними	114	4 800	36,83	16,15
Между 3-метилгептаном и <i>n</i> -октаном	113	4 000	48,48	25,18
<i>n</i> -Октан	114	3 600	45,59	32,85
Между <i>n</i> -октаном и этилбензолом	126	2 700	49,22	39,55
Этилбензол	106	2 500	84,27	248,76
Между этилбензолом и <i>m</i> -ксилолом	127	2 400	36,57	14,80
<i>m</i> - и <i>p</i> -Ксилол и компоненты между ними	106	2 300	109,87	62,54
Между <i>p</i> -ксилолом и <i>o</i> -ксилолом	127	2 000	33,39	19,95
<i>o</i> -Ксилол	106	1 800	120,04	58,62
После <i>o</i> -ксилола и до <i>n</i> -нонана, включая его	130	1 300	34,49	16,10
Между <i>n</i> -нонаном и <i>n</i> -деканом	134	900	82,23	138,58
<i>n</i> -Декан и компоненты после <i>n</i> -декана	141	400	98,65	48,49

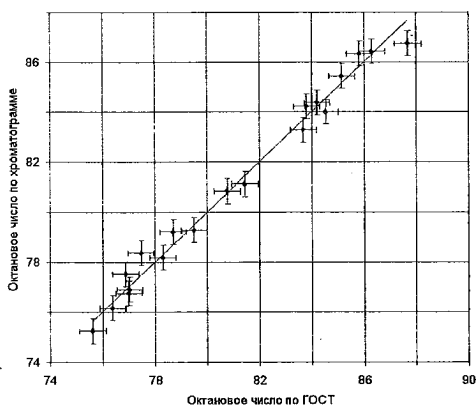


Рис.1. Расхождения между моторными октановыми числами, измеренными по ГОСТ 511 и по хроматограмме

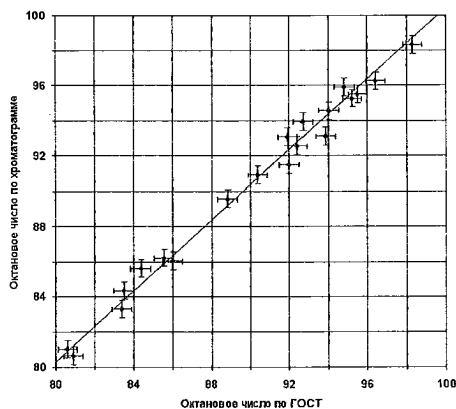


Рис.2. Расхождения между исследовательскими октановыми числами, измеренными по ГОСТ 8226 и по хроматограмме

**Плотность.** Расчет плотности бензина производится по формуле:

$$D = \sum_{i=1}^n X_i \cdot \rho_i, \quad (3)$$

где  $D$  – плотность бензина;  $X_i$  – объемная доля  $i$ -го компонента;  $\rho_i$  – плотность  $i$ -го компонента;  $n$  – количество пиков.

Отклонение плотности, рассчитанной по хроматограмме и по [14], не превышает 3 г/л.

**Фракционный состав бензинов.** Фракционный состав бензинов определяется по методу [8] и отличается тем, что расчет выполняется по хро-

матограмме, представляющей собой дискретный спектр идентифицированных пиков. Это позволяет за один цикл измерений тестировать фракционный состав и все указанные выше параметры бензина. Кроме того, отпадает необходимость в предварительной калибровке системы смесью нормальных парафинов [8]. Зависимость температур кипения по [8] и температур отгона по [15] представляет собой полином вида

$$T_{\text{отг}} = \sum_{k=0}^n a_k \cdot T_{\text{кип}}^k, \quad (4)$$

где  $T_{\text{отг}}$  – температура отгона по [15],  $a_k$  – коэффициенты полинома,  $T_{\text{кип}}$  – температура кипения по [8],  $n$  – степень полинома.

Степень полинома выбирается в соответствии с требуемой точностью измерений. Так, при  $n = 3$  отклонение температуры отгона, измеренной по хроматограмме и по [15], не превышает  $2^\circ\text{C}$ .

Пример кривой разгонки, полученной по хроматографическим данным, приведен на рис.4.

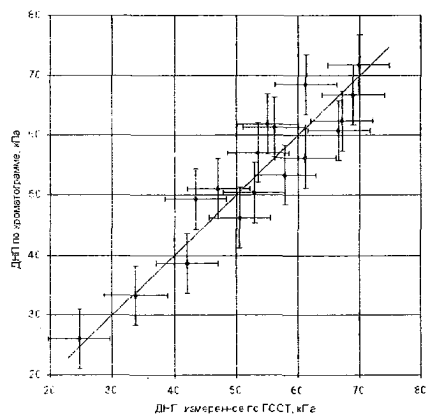


Рис. 3. Расхождения давлений насыщенных паров, измеренных по ГОСТ 1756 и по хроматограмме

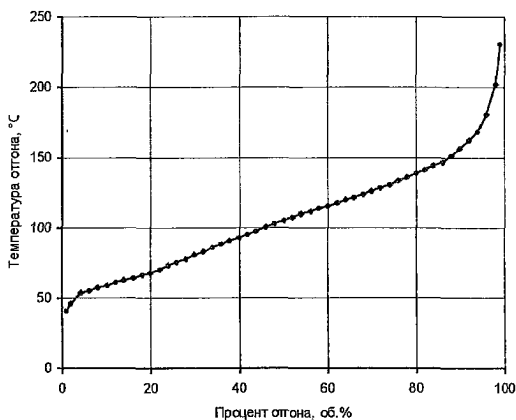


Рис. 4. Пример кривой разгонки бензина, получаемой по хроматограмме

Таким образом, по результатам только одного газохроматографического измерения образца бензина, длящегося около 70 мин, можно определить в комплексе такие важные его характеристики, как:

детальный углеводородный и групповой состав, взамен ASTM D5134;  
содержание ароматических соединений, взамен ГОСТ 6994 и ASTM D5580;

содержание непредельных углеводородов, взамен ГОСТ 8997 и ГОСТ 2070;

фракционный состав, взамен ГОСТ 2177;

октановое число по исследовательскому методу, взамен ГОСТ 8226 и ASTM D2699;

октановое число по моторному методу, взамен ГОСТ 511 и ASTM D2700;

давление насыщенных паров, взамен ГОСТ 1756 и ASTM D2889;

плотность, взамен ГОСТ 3900 и ASTM D4052.

Сравнительный анализ параметров бензинов, измеренных газохроматографическим методом в исследовательских лабораториях трех ГЭКЦ МВД Республики Беларусь, НИИ ядерных проблем Белгосуниверситета и ЦЗЛ ОАО «Мозырского НПЗ», показал, что воспроизводимость параметров, рассчитанных по хроматограмме, превосходит воспроизводимость соответствующих методов по ГОСТ. Разработанная методика комплексного анализа параметров бензинов аттестована в Госстандарте Республики Беларусь и

может использоваться как альтернативная стандартным методам. Ее могут использовать организации, не имеющие специфического оборудования.

Стабильность воспроизводимости результатов позволяет четко выявлять несоответствие продуктов ГСМ их сертификатам, когда имеются факты фальсификации, смешения и разбавления ГСМ.

Потребителями данных систем ДНА могут быть любые производители, поставщики, переработчики или получатели нефтепродуктов или нефтяных фракций, а также контрольные лаборатории и организации по исследованию нефти и нефтепродуктов.

В заключение авторы выражают признательность профессору Г.Я.Кабо за обсуждение результатов работы.

1. Anderson P.C., Sharkey J.M., Walsh R.P. // J. of the Institute of Petroleum. Vol.58. 560. March 1972.
2. Карлин И.П., Леонтьева С.А., Семкин Е.П. // Журн. аналит. химии. Т.39. 1984. С.75.
3. Durand J.R., Boscher Y., Petroff N., Berthelin M. // J. of Chromatography. Vol.395 (1987). P.229.
4. Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through *n*-Nonane by Capillary Gas Chromatography. ASTM D 5134-92.
5. Bird W.L., Kimball J.L. Calculation of Physical Properties of Petroleum Products from Gas Chromatographic Analyses. ASTM STP 577. 1975. P.51.
6. Standard Test Method for MBTE, ETBE, TAME, DIPE, *tertiary*-Amil Alcohol and C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography. ASTM D 4815-94a.
7. Durand J.R., Boscher Y., Petroff N., Berthelin M. // J. of Chromatography. Vol.395 (1987). P.241.
8. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography. ASTM D 3710-93.
9. Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography. ASTM D 2887-93.
10. ТУ РБ 14597800.001-98. Система регистрации, хранения и обработки спектрометрической информации ЮНИХРОМ 97.
11. ГОСТ 511-82. Метод определения октанового числа по моторному методу.
12. ГОСТ 8226-82. Метод определения октанового числа по исследовательскому методу.
13. ГОСТ 1756-52. Метод определения давления насыщенных паров.
14. ГОСТ 3900-82. Методы определения плотности.
15. ГОСТ 2177-82. Методы определения фракционного состава.