

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СОСТАВА СИНТЕТИЧЕСКОГО ЖИДКОГО ТОПЛИВА

Ф. О. Чмиленко, Л. П. Сидорова, Н. П. Минаева, О. Н. Сандомирский

*Дніпропетровський національний університет ім. О. Гончара*

### ХРОМАТОГРАФИЧНИЙ КОНТРОЛЬ СКЛАДУ СИНТЕТИЧНОГО РІДКОГО ПАЛИВА

Розроблено хроматографічну методику ідентифікації вуглеводневого складу синтетичного рідкого палива, яка дозволяє визначати об'ємний, масовий і молярний вміст індивідуальних вуглеводнів і груп нормальних парафінів, ізопарафінів, ароматичних вуглеводнів, нафтенів і олефінів, у діапазоні масових концентрацій від 0,01 % до 90 %.

*Ключові слова: хроматографічний контроль, вуглеводний склад, рідке паливо.*

F. A. Chmylenko, L. P. Sydorova, N. P. Mynajeva, A. N. Sandomirskij

*O. Gonchar Dnipropetrovsk national university*

### CHROMATOGRAPHIC CONTROL OF THE SYNTHETIC LIQUID FUEL

A new chromatographic methodology of the identification of a carbon composition of the synthetic liquid fuel is proposed. This methodology allows to determine a volumetric, mass, molar content of the individual carbons and groups of the normal paraffin, isoparaffin, benzene carbons, naphthenes and olefins in the diapason of the mass concentration starting from 0,01 % to 90 %.

*Keywords: chromatographic control, carbon composition, liquid fuel.*

На сегодняшний день авиационные и автомобильные бензины являются основным видом топлива двигателей внутреннего сгорания. Эксплуатационные свойства автомобильного бензина характеризуются детонационной стойкостью, выраженной октановым числом, фракционным составом, давлением насыщенных паров, плотностью, содержанием серы, водорастворимых кислот и щелочей, фактических смол, соединений свинца, железа и марганца. Современные автомобильные бензины представляют собой смесь компонентов, получаемых в результате сложных технологических процессов переработки нефти. В зависимости от марки автомобильные бензины готовят на основе бензинов прямой перегонки, каталитического крекинга и каталитического риформинга, гидрокрекинга вакуумного газойля и продуктов алкилирования (Гуреев, 1981; Оноиченко, 2003).

На предприятиях, которые производят моторные топлива, в т.ч. бензин, при отработке рецептур и технологии изготовления высокооктановых неэтилированных бензинов требуется стабильный и точный анализ углеводородного состава и присадок. Для потребителей важно знать с высокой достоверностью плотность бензина и октановое число, что является базовой эксплуатационной характеристикой и одновременно основным ценообразующим параметром. Ароматические углеводороды вносят основной вклад в суммарное октановое число бензинов, поэтому на предприятиях, которые производят и продают бензин, согласно требованиям ГОСТа (ГОСТ Р 51313-99; ДСТУ 4839:2007) необходимо знать содержание углеводородов в бензине.

Бензин является сложной смесью в основном парафиновых, олефиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, выкипающих в больших пределах температур (от 30 до 230 °С). Кроме анализа моторных топлив, требуется анализ исходного сырья, т. е. нефти. Для определения всех показателей стандартными методами требуется значительное время, масса различного дорогостоящего оборудования и большой объем пробы бензина (ГОСТ 29040-91; ДСТУ 2436.1-94). Поэтому целью данной работы является разработка методики идентификации углеводородного состава синтетического жидкого топлива хроматографическим методом.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Определение углеводородного состава проводили на газо-жидкостном хроматографе «Цвет-500» по ТО 5E1.550.168-01 с пламенно-ионизационным детектором и устройством для подсоединения капиллярных колонок. Использовали две капиллярные колонки: кварцевую капиллярную колонку ZB-35 длиной 60 м, внутренним диаметром 0,53 мм, толщиной неподвижной фазы 1,0 мкм и стеклянную капиллярную колонку SE-30 длиной 50 м внутренним диаметром 0,25 мм, толщиной неподвижной фазы 0,25 мкм, микрошприц типа МШ-10 по ТУ 5E2.833.106 объемом 10 мкл с ценой деления 0,1 мкл.

Программа измерения: температура инжектора – 250 °С, детектора – 300 °С, термостата колонки начальная – 40 °С, выдержка при начальной температуре – 2 мин, подъем температуры от 40 до 75 °С – со скоростью 0,5 °С/мин; от 75 до 100 °С – 1,0 °С/мин; от 100 до 150 °С – 2,0 °С/мин; от 150 до 250 °С – 10,0 °С/мин. Ускоренная программа: подъем температуры от 40 до 100 °С со скоростью 1,0 °С/мин; от 100 до 150 °С – 2,0 °С/мин; от 150 до 250 °С – 8,0 °С/мин. Распределение потока на входе в колонку 1/50 (сброс в атмосферу 49/50 частей потока на выходе из инжектора). Газ-носитель – азот. Давление газа-носителя на входе в инжектор 0,5 и 0,8 атм соответственно.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Современные методы капиллярной газовой хроматографии высокого разрешения позволяют провести индивидуальный и групповой анализ состава углеводородных топлив, а также идентифицировать в бензинах все известные октановоповышающие добавки и определять их количественное содержание. Использование двух капиллярных колонок разной полярности позволяет повысить достоверность определения и разделить некоторые компоненты, которые не разделяются на одной из колонок ZB-35 или SE-30.

Образец бензина анализируется на газовом хроматографе в режиме температурного программирования на капиллярных колонках высокого разрешения, которые разделяют углеводороды в порядке их температур кипения. Компоненты идентифицируют сравнением их индексов удерживания с библиотекой индивидуальных углеводородов. На основе разработанных алгоритмов все основные параметры автомобильных бензинов рассчитываются по результатам полученных данных детального углеводородного анализа.

*Методика эксперимента.* Пробу анализируемого бензина объемом 5 мкл отбирали с помощью микрошприца и вводили в хроматограф. Идентификация углеводородов осуществлялась нами на газо-жидкостном хроматографе с пламенноионизационным детектором по времени удерживания углеводородов в стандартных хроматографических условиях. В качестве стандартов использовали набор градуировочных смесей углеводородов. Обработку хроматограмм проводили с использованием программного обеспечения Мультихром 1,5х для Windows (Амперсэнд, Россия). Анализ пробы бензина составляет не более 50 мин.

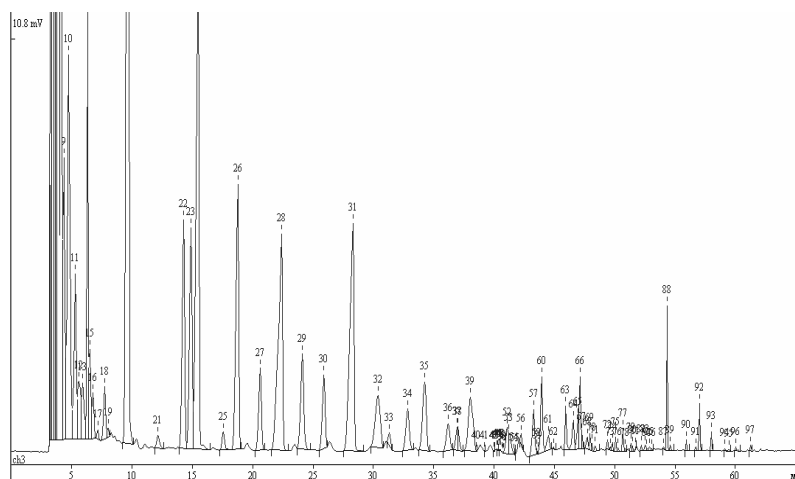
На *рисунке* приведен пример хроматограммы бензина по углеводородному составу. Идентификация осуществлялась по времени удерживания углеводородов. Анализ проводился во всем диапазоне содержаний и спектре веществ.

Температуры кипения и индексы удерживания некоторых основных компонентов углеводородного состава бензина приводятся в табл. 1.

На основании хроматографических данных рассчитан групповой состав анализируемого образца бензина. Результаты анализа приведены в табл. 2.

Таким образом, разработана хроматографическая методика идентификации углеводородного состава синтетического жидкого топлива.

Предложенная методика позволяет определять в бензинах объемное, массовое и молярное содержание индивидуальных углеводородов и групп нормальных парафинов, изопарафинов, ароматических углеводородов, нафтенов, олефинов, оксидантов в диапазоне массовых концентраций от 0,01 % до 90 %.



Хроматограмма углеводородного состава бензина А 76

Таблица 1

**Основные характеристики ( $T_{\text{кип}}$ ,  $t_{\text{удержив}}$ ) некоторых компонентов углеводородного состава бензина**

№ п/п	Углеводороды	$T_{\text{кип}}$ , С	$t_{\text{удержив}}$ , мин
1	Бутан	-0,5	5,25
2	Пентан	36,1	8,49
3	Гексан	68,7	12,52
4	Бензол	80,1	16,48
5	Толуол	110,6	28,16
6	Октан	124,7	33,43
7	Этилбензол	16,5	39,91
8	О-ксилол	144,4	42,98
9	Нонан	150,7	46,56

Таблица 2

**Групповой состав углеводородов анализируемого образца**

№ п/п	Группа углеводородов	Массовая доля, %	Мольная доля, %	Объемная доля, %
1	Парафины	26,34	26,93	28,10
2	Изопарафины	29,63	30,23	31,62
3	Ароматические углеводороды	32,58	29,96	29,18
4	Нафтенy	9,47	10,74	9,25
5	Олефины	1,75	1,83	2,02
6	Неизвестные	0,53	0,61	0,63

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

**ГОСТ 29040-91.** Бензины. Метод определения бензола и суммарного содержания ароматических углеводородов.

**ГОСТ Р 51313-99.** Бензины автомобильные. Общие технические условия.

**Гуреев А. А.** Производство высокооктановых бензинов / А. А. Гуреев, Ю. М. Жаров, Е. В. Сидович. – М.: Химия, 1981. – 211 с.

**ДСТУ 2436.1-94 – ДСТУ 2436.13.-94.** Вуглеводні ароматичні бензольного ряду. Методи аналізу.

**ДСТУ 4839:2007.** Бензини автомобільні підвищеної якості. Технічні умови.

**Онойченко С. Н.** Современные и перспективные автомобильные бензины / С. Н. Онойченко, В. Е. Емельянов, И. В. Крылов // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 6. – С. 3-6.

Надійшла до редколегії 17.07.08