

газохроматографического анализа автомобильных бензинов

Для контроля технологических параметров процессов переработки нефти необходим детальный анализ качественного и количественного углеводородного состава как сырой нефти, так и ее фракций.

Многие фирмы-производители аналитического оборудования предлагают системы для осуществления такого анализа (detailed hydrocarbon analysis — ДНА) [1—6].

Для бензинов по данным ДНА можно проводить компьютерные расчеты фракционного состава [7—9], давления насыщенных паров, плотности и детонационной стойкости, выражаемой октановыми числами по исследовательскому и моторному методам (ИМ и ММ). Зная качественный и количественный состав бензинов, можно определять содержание n-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых, олефиновых (ПИАНО) групп углеводородов, а также кислородорганических соединений (спиртов и эфиров), используемых для повышения октанового числа [6].

Возможность решения подобных задач обусловлена применением капиллярных колонок высокого разрешения, обеспечивающих полное разделение всех углеводородных компонентов (до 1000) исследуемых смесей. При использовании аналитических систем с такими колонками предъявляются жесткие требования к стандартам систем обработки данных, особенно к алгоритму автоматической идентификации найденных компонентов. Например, известные программные пакеты ДНА фирм «Hewlett-Packard» и «Varian» могут работать с системами регистрации и обработки хроматографических данных только этих фирм — соответственно CHEMSTATION и STAR WORKSTATION.

Контрольные лаборатории, анализирующие бензины, как правило, оснащены газовыми хроматографами различных типов. И естественно желание химиков-аналитиков работать с системой ДНА, которую можно реализовать на имеющемся парке аналитического оборудования.

Таким требованиям отвечает система ЮНИХРОМ-97, разработанная для регистрации, хранения и обработки хроматографической информации [10]. Она оснащена широкодиапазонным автономным цифро-аналоговым преобразователем со встроенным прецизионным усилителем малых токов, что позволяет снимать сигнал непосредственно с детектора хроматографа и благодаря этому подключать систему к хроматографу любого типа.

Нами собраны и систематизированы табличные данные об основных углеводородах, входящих в состав бензинов. Разработана методика анализа детального углеводородного состава и расчета основных характеристик неэтилированных автомобильных бензинов. Методы расчета комплексных характеристик этих бензинов запрограммированы, разработанный пакет программного обеспечения интегрирован в систему ЮНИХРОМ-97.

Методика апробирована в трех организациях: в НИИ ядерных проблем Белорусского университета — на хроматографе Цвет-500, в Государственном экспертно-криминалистическом центре МВД Беларуси — на хроматографе HP5890, в ОАО «Мозырский НПЗ» — на хроматографе HP589011.

На всех трех приборах были установлены однотипные колонки HP-1 № 19091 Z-115. Регистрация и обработка данных осуществлялась системой ЮНИХРОМ. На приборе Цвет-500 для достижения стабильности и воспроизводимости получаемых результатов управление всеми температурными параметрами осуществлялось непосредственно системой ЮНИХРОМ, без использования штатного блока управления БУ-125.

Для проведения межлабораторных сравнительных измерений в топливных лабораториях Новополоцкого и Мозырского НПЗ, а также в химмотологическом центре топлив МО РБ были приготовлены 20 образцов бензиновых смесей. Их октановые числа по ИМ и ММ определяли на установках УИТ-80 соответственно по ГОСТ 8226—82 и ГОСТ 511—82, фракционный состав — по ГОСТ 2177—82 через 2% отгона, давление насыщенных паров — по ГОСТ 1756—52, плотность — по ГОСТ 3900—82.

Методы анализа

Кроме того, были исследованы образцы высокооктановых бензинов марки АИ-98, выпускаемых в Финляндии.

Идентификация и содержание индивидуальных углеводородов

На первом этапе анализа бензинов выполнялась расшифровка снятой хроматограммы (рис. 1). Идентифицировались компоненты с концентрацией более 0,01% (масс.). Предварительно была составлена библиотека хроматографических данных о приведенных временах, линейных и логарифмических индексах удерживания наиболее часто встречающихся компонентов бензинов.

Для этого на капиллярной колонке HP-1 № 19091 Z-115 (длина - 50 м, внутренний диаметр — 0,32 мм, толщина пленки — 0,52 мкм, неполярная жидкая фаза — диметилполисилоксан) были записаны хроматограммы стандартных калибровочных смесей, производимых фирмой SUPELCO: PIANO-mix № 4-7489, Petroleum Refinery Reformate № 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 н-гексадекана. Мольная доля неидентифицированных пиков в исследуемых бензинах, как правило, не превышает 0,5%. Индивидуальные компоненты идентифицировали по относительным индексам удерживания. Массовое содержание каждого компонента рассчитывали по методу внутренней нормализации с учетом фактора отклика детектора.

Суммированием измеренных концентраций индивидуальных компонентов определяли концентрации групп углеводородов разных классов. Для определения воспроизводимости результатов количественного анализа групп углеводородов по методике, разработанной Мозырским НПЗ, были предоставлены данные о концентрациях этих групп в пяти образцах бензиновых смесей.

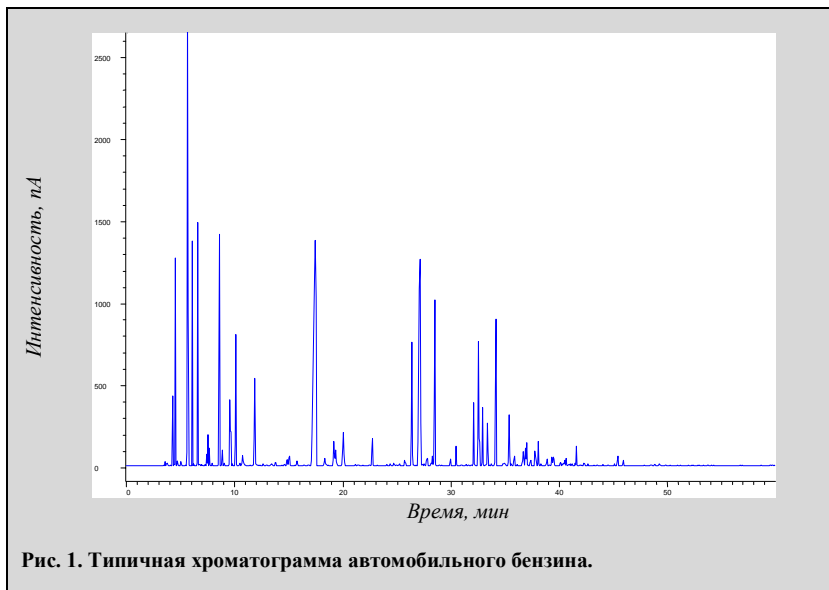


Рис. 1. Типичная хроматограмма автомобильного бензина.

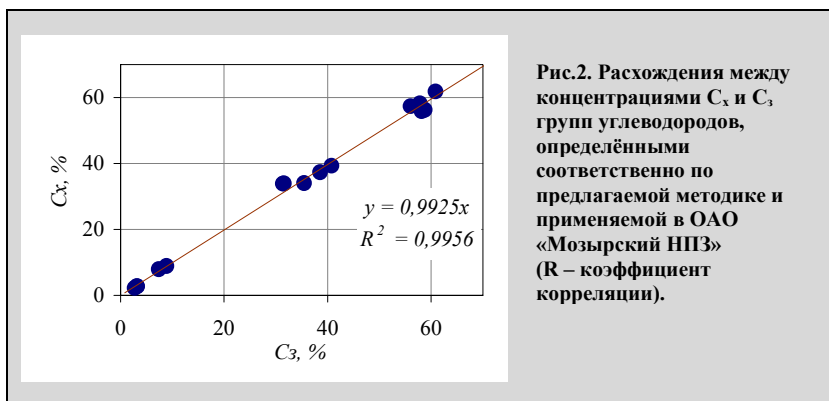


Рис.2. Расхождения между концентрациями C_x и C_3 групп углеводородов, определенными соответственно по предлагаемой методике и применяемой в ОАО «Мозырский НПЗ» (R – коэффициент корреляции).

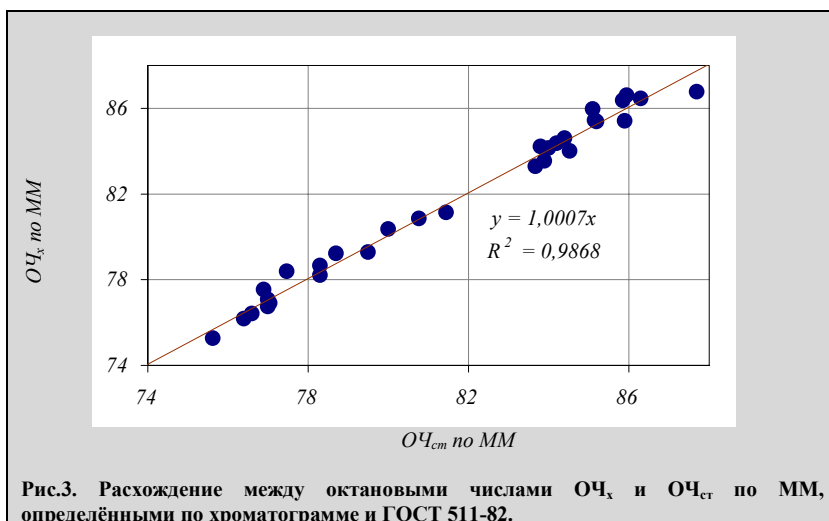


Рис.3. Расхождение между октановыми числами $OЧ_x$ и $OЧ_{ст}$ по ММ, определенными по хроматограмме и ГОСТ 511-82.

Методы анализа

Таблица 1

Номер хроматографической группы бензина	Хроматографическая группа	Молекулярная масса, а.е.м.	Давление насыщенных паров, кПа	Октановое число	
				по ММ	по ИМ
1	до н-бутана	47	496,1	102,57	125,44
2	н-бутан	48	348,5	88,9	113,12
3	между н-бутаном и 2-метилбутаном	47	286,9	80,34	215,66
4	2-метилбутан	72	141,5	89,78	96,25
5	между 2-метилбутаном и н-пентаном	70	123,3	115,08	180,32
6	н-пентан	72	107,8	59,71	30,85
7	между н-пентаном и 2-метилпентаном	76	67,8	110,37	122,76
8	2 и 3-метилпентан и компоненты между ними	86	44,6	74,6	108,9
9	между 3-метилпентаном и н-гексаном	82	36,3	77,28	104,4
10	н-гексан	86	34,3	38,23	19,46
11	между н-гексаном и бензолом	92	30,6	58,26	124,14
12	бензол	78	22,3	87,33	111,94
13	между бензолом и 2-метилгексаном	95	19,3	41,48	43,47
14	2 и 3-метилгексан и компоненты между ними	100	16,6	89,5	55,74
15	между 3-метилгексаном и н-гептаном	96	14,6	91,53	90,36
16	н-гептан	100	11,2	34,38	15,04
17	между н-гептаном и толуолом	94	10,6	49,56	34,38
18	толуол	92	7,2	93,85	126,28
19	между толуолом и 2-метилгептаном	114	5,3	70,07	188,36
20	2 и 3-метилгептан и компоненты между ними	114	4,8	36,83	16,15
21	между 3-метилгептаном и н-октаном	113	4,0	48,48	25,18
22	н-октан	114	3,6	45,59	32,85
23	между н-октаном и этилбензолом	126	2,7	49,22	39,55
24	этилбензол	106	2,5	84,27	248,76
25	между этилбензолом и м-ксилолом	127	2,4	36,57	14,8
26	м- и п-ксилол и компоненты между ними	106	2,3	109,87	62,54
27	между п-ксилолом и о-ксилолом	127	2,0	33,39	19,95
28	о-ксилол	106	1,8	120,04	58,62
29	после о-ксилола и до н-нонана включительно	130	1,3	34,49	16,1
30	между н-нонаном и н-деканом	134	0,9	82,23	138,58
31	н-декан и компоненты после н-декана	141	0,4	98,65	48,49

Результаты сравнительного анализа показали, что относительная погрешность измерения концентраций групп углеводородов не превышает 3% (рис. 2).

Детонационная стойкость

Газохроматографический метод определения этой характеристики, выражаемой октановым числом,

основан на предположении, что каждому индивидуальному компоненту бензина соответствует определенный эффективный октановый коэффициент. Эффективное октановое число бензина как смеси находят суммированием произведений массовой доли индивидуальных компонентов на их эффективные октановые коэффициенты.

Для упрощения процедуры расчета хроматограмму разбивают на 31 группу [1, 2]:

$$\Theta = \sum_{i=1}^{31} W_i \Theta_i$$

где Θ — октановое число бензина; W_i — массовая доля i -й октановой группы бензина; Θ_i — эффективное октановое число компонентов i -й группы.

Эффективные октановые коэффициенты, найденные нами методом линейной регрессии по хроматографическим данным для образцов аттестованных бензинов, приведены в табл. 1.

Анализ результатов определения октанового числа по моторному (рис. 3) и исследовательскому (рис. 4) методам показал, что отклонение октанового числа, рассчитанного по хроматограмме, от октанового числа, определенного по стандартном одноцилиндровом двигателе по ГОСТ 511—82 и ГОСТ 8226—82, не превышает 0,5 ед.

Давление насыщенных паров

Эта важная в практическом отношении характеристика бензина является функцией его молекулярного состава и также может быть рассчитана по хроматографическим данным ДНА с помощью формулы:

$$P = \sum_{i=1}^{31} C_{gi} p_i^0$$

где P — давление насыщенных паров; C_{gi} — мольная доля i -й октановой группы бензина; p_i^0 — эффективное парциальное давление компонентов i -й группы, определяемой по табл. 1.

Отклонение давления насыщенных паров, рассчитанного по хроматограмме, от измеренного по ГОСТ 1756—52 не превышает 5 кПа (рис. 5).

Плотность

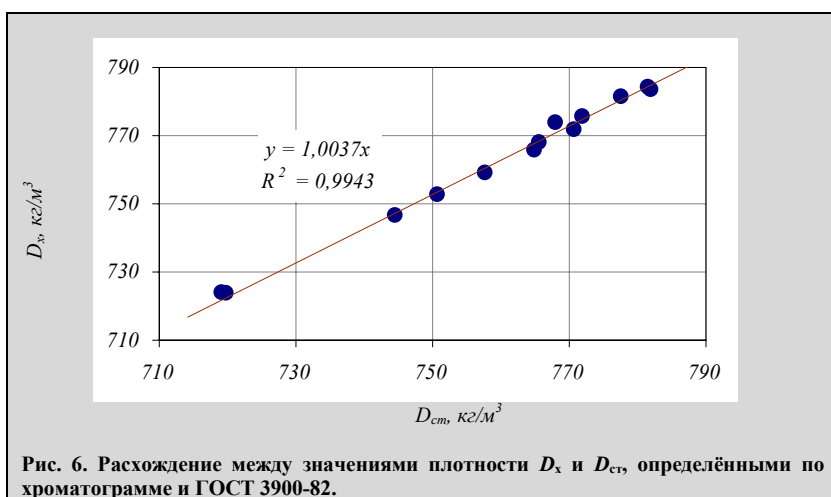
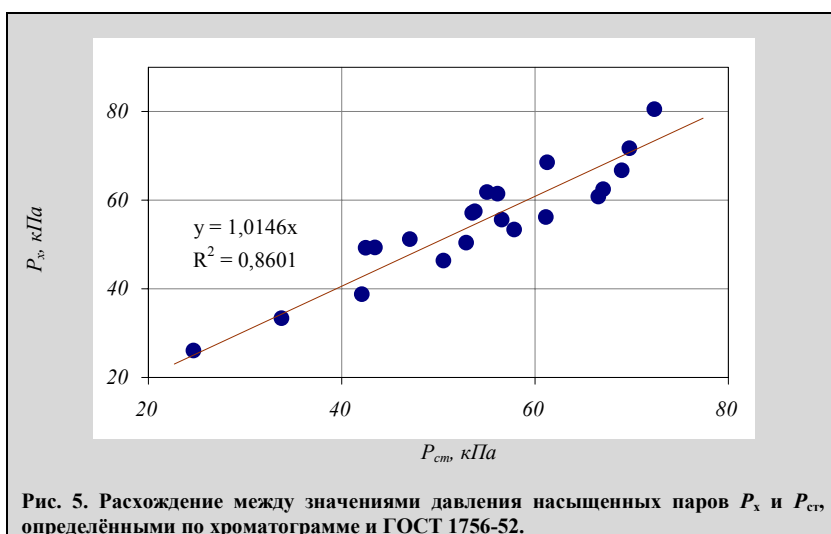
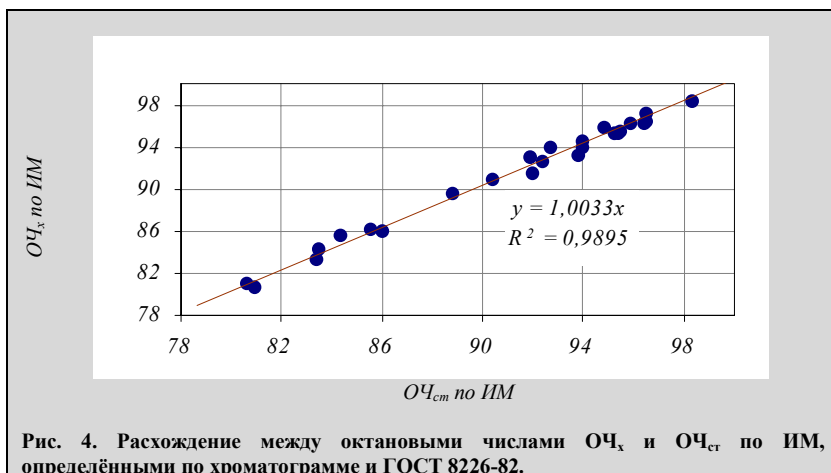
Ее расчет проводят по формуле:

$$D = \sum_{i=1}^n X_i \rho_i$$

где D — плотность бензина; X_i — объемная доля i -го компонента; ρ_i — плотность i -го компонента; n — число пиков на хроматограмме.

Отклонение плотности, рассчитанной по хроматограмме, от определенной по ГОСТ 3900—82 не превышает 3 кг/м (рис. 6).

Методы анализа



Фракционный состав бензинов

Определяется по хроматограмме, представляющей собой дискретный спектр идентифицированных пиков. Это позволяет за один цикл измерений тестировать фракционный состав и все указанные выше характеристики бензина. Кроме того, отпадает необходимость в предварительной калибровке системы смесью n-парафинов [8]. Зависимость температуры t_o отгона по ГОСТ 2177—82 от температуры кипения t_k по [8] представляет собой полином вида:

$$t_o = \sum_{i=0}^n a_i t_k^i$$

где a_i — коэффициенты полинома; n — степень полинома. Степень полинома выбирается в зависимости от требуемой точности измерения. Так, при $n = 3$ отклонение температуры отгона, измеренной по хроматограмме, от определенной по ГОСТ 2177—82 не превышает 2° (рис. 7). Пример кривой разгонки, полученной по хроматографическим данным, приведен на рис. 8.

Метрологические характеристики методики

Данная методика прошла аттестацию в Госстандарте Республики Беларусь и занесена в реестр под № МВИ.МН 998-99 [11]; Она предназначена для определения следующих характеристик неэтилированных автомобильных бензинов:

- объемного, массового и мольного содержания индивидуальных углеводородов, ПИАНО групп, а также кислородорганических соединений в диапазоне 0,01—90% (масс.);
- фракционного состава (н.к., 10%, 50%, 90%, к.к.) в диапазоне 25-260 $^\circ\text{C}$;
- давления насыщенного пара при 37,8 $^\circ\text{C}$ в диапазоне 20—100 кПа;
- октанового числа по ММ и ИМ в диапазоне соответственно 70—90 и 80—100 ед.;
- плотности при 20 $^\circ\text{C}$ в диапазоне 700—800 $\text{кг}/\text{м}^3$.

Относительная погрешность определения объемного, массового и мольного содержания индивидуальных углеводородов и их групп не превышает $\pm 3,6\%$, показатель сходимости — 0,7% (отн.). Погрешности определения других характеристик не превышают значений, приведенных в табл. 2.

Методы анализа

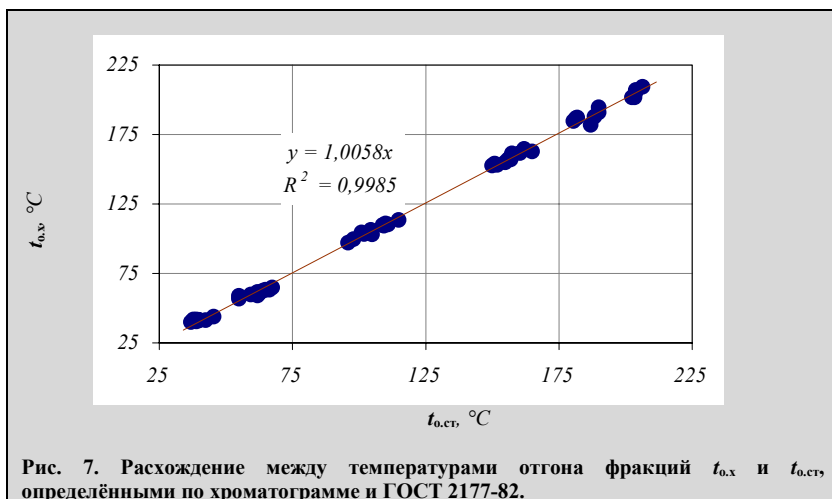


Рис. 7. Расхождение между температурами отгона фракций t_{ox} и $t_{ог}$, определёнными по хроматограмме и ГОСТ 2177-82.

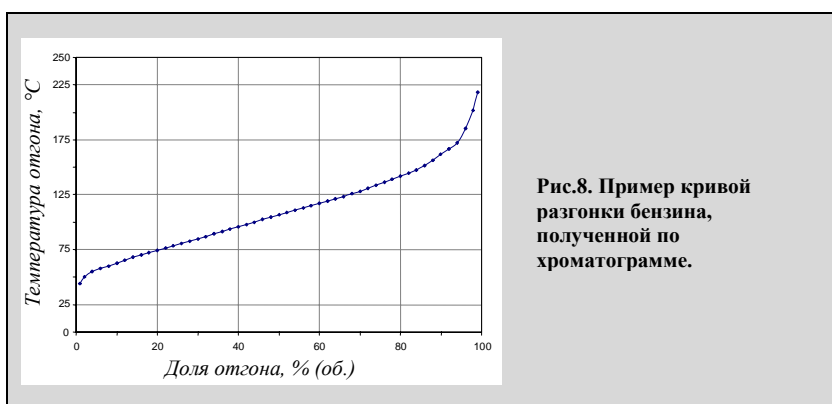


Рис.8. Пример кривой разгонки бензина, полученной по хроматограмме.

Таблица 2

Показатель	Сходимость, %	Межлабораторная воспроизводимость, %	Погрешность определения (правильность), %	Границы основной абсолютной погрешности при доверительной вероятности 0,95, %
Фракционный состав:				
н. к.	-	-	4,6	± 9,2
10, 50 и 90 %	0,4	0,7	2,0	± 4,1
к. к.	-	-	3,2	± 6,5
Давление P насыщенных паров	1,0	0,030P-0,5	0,057P+2,8	±(0,116P+5,5)
Октановое число				
по моторному методу	0,1	0,2	1,2	± 2,4
по исследовательскому методу	0,1	0,2	1,0	± 2,0
Плотность, г/л	1,2	2,0	1,0	± 4,5

Таким образом, по результатам только одного газохроматографического анализа образца бензина, длящегося около 70 мин, можно определить в комплексе все важные его характеристики. Воспроизводимость их превосходит воспроизводимость при использовании соответствующих стандартных методов.

Предлагаемую методику могут использовать организации, не имеющие специфического оборудования для воспроизведения стандартных методов.

Стабильность воспроизводимости результатов позволяет четко выявлять несоответствие бензинов их сертификатам в случаях фальсификации (смешения и разбавления).

Потребителями систем ДНА могут быть любые производители, поставщики или получатели нефтепродуктов или нефтяных фракций, а также контрольные лаборатории и организации по исследованию нефти и нефтепродуктов. Возможность расчета с высокой точностью на основе данных ДНА довольно большого числа эффективных параметров как

промежуточных, так и товарных нефтепродуктов позволяет использовать предлагаемую методику для построения на нефтеперерабатывающих предприятиях системы прогнозирования и оптимизации процессов компаундирования при производстве бензинов, реактивных и дизельных топлив [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anderson P. C., Sharkey J. M., Walsh R. P. — *Journal of the Institute of Petroleum*, 1972, v. 58, N560, p. 83-91.
2. Карлин И. П., Леонтьева С. А., Семкин Е. П. и др. — *Журнал аналитической химии*, 1984, т. 39, с. 75.
3. Durand J. R., Boscher Y., Petroff N. et al. — *Journal of Chromatography*, 1987, v. 395, p. 229-240.
4. ASTM D 5134-92. *Standard Test Method for Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography*.
5. Bird W. L., Kimball J. L. *Calculation of Physical Properties of Petroleum Products from Gas Chromatographic Analyses*, ASTM STP 577, 1975, p. 51-64.
6. ASTM D 4815-94a. *Standard Test Method for MBTE, ETBE, TAME, DIPE, tertiary-Amil Alcohol and C, to C, Alcohols in Gasoline by Gas Chromatography*.
7. Durand J. R., Boscher Y., Petroff N. et al. — In: [3], p. 241-254.
8. ASTM D 3710-93. *Standard Test Method for Boiling flange Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography*.
9. ASTM D 2887-93. *Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography*.
10. ТУ РБ 14597800.001-98. Система регистрации, хранения и обработки хроматографической информации ЮНИХРОМ-97.
11. Методика газохроматографического определения параметров автомобильных бензинов. Реестр МВИ Республики Беларусь, 1998, № МВИ.МН 998-99.
12. Череница С. В., Мазаник А. Л. — в кн.: *Материалы докладов на международной конференции «Качество-99»*. Минск, 10-12 ноября 1999г. Минск, Изд-во БелГИСС, с. 146-147.

Научно-исследовательский институт ядерных проблем при Белорусском государственном университете