

УДК 665.753.2:543.544.3

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ ФРАКЦИЙ ТОПЛИВ ДЛЯ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ И ИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Орешенков А.В., Воротникова Г.Д.
ФАУ «25 ГосНИИхиммотологии Минобороны России», Москва, e-mail: 25gosniihim@mil.ru

Для определения температуры выкипания фракций топлив для реактивных двигателей (ТРД) методом капиллярной газовой хроматографии по ASTM D2887 (имитированной дистилляцией) проведена оптимизация условий анализа и обработки данных, позволившая получить хроматограммы, свободные от помех. Установлено, что при понижении начальной температуры термостата до 10 °С достигается разрешение пиков легких углеводородов и сероуглерода, используемого в качестве растворителя для проб топлив неизвестного состава при расследованиях причин отказов техники, что обеспечивает повышение достоверности определения значений температуры начала и конца кипения соответственно проб ТРД и их углеводородных компонентов. Модифицированный метод характеризуется высокой сходимостью значений времени удерживания компонентов калибровочной смеси и результатов определения значений температуры кипения фракций анализируемых проб.

Ключевые слова: топлива для реактивных двигателей, углеводородные компоненты, температура выкипания фракций, капиллярная газовая хроматография, имитированная дистилляция, разрешение хроматографических пиков, базовая линия, температурный режим, повторяемость

JET FUELS AND THEIR HYDROCARBON COMPONENTS BOILING RANGE DISTRIBUTION DETERMINATION BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY OPTIMIZATION

Kuznetsova O.Yu., Balak G.M., Privalenko A.N., Oreshenkov A.V., Vorotnikova G.D.
Federal Autonomous Institution «25th State Research Institute of Chemmotology of the Ministry of Defense of the Russian Federation», Moscow, e-mail: 25gosniihim@mil.ru

Analytical conditions of chromatographic experiments and data processing features have been optimized for jet fuels analysis by SimDist method ASTM D2887. The chromatograms of jet fuels and their hydrocarbon components free from interferences have been obtained. Heating programme initial temperature decrease to 10 °C eliminates the volatile hydrocarbons and carbon disulfide chromatographic peaks overlapping that might arise when the dilution of the unknown fuel samples is needed while the equipment failure investigations. That provides the obtaining of the correct boiling range distribution of jet fuels and their components. The repeatability of the calibration mixture components time retention and the fuels fractions boiling points values has been evaluated.

Keywords: jet fuels, hydrocarbon components, boiling points distribution, capillary gas chromatography, simulated distillation, chromatographic peaks resolution, base line, temperature programme, repeatability

Одним из основных показателей качества нефтепродуктов является фракционный состав – количественное содержание в нефтепродукте фракций, выкипающих в определенных температурных пределах (фракционный состав характеризуется также величинами остатков и потерь при перегонке в заданных условиях) [1, 2]. Именно фракционный состав нефтепродуктов, обуславливающий характеристики испаряемости, определяет области их применения. Фракционный состав топлив, в том числе топлив для реактивных двигателей (далее – ТРД), в значительной степени влияет на условия образования топливно-воздушных смесей и эффективность сгорания топлива в двигателе.

Фракционный состав нефтепродуктов, а также нефти как зависимость объема выкипающих фракций от температуры

кипения исследуют путем фракционирования методами перегонки и ректификации, в том числе стандартизованными, основанными на проведении как простой дистилляции [3], так и ректификации [4]. Перечисленные методы отличаются значительной продолжительностью (вплоть до 100 ч), трудоемкостью, а также невысокой воспроизводимостью результатов. Объем проб, необходимый для проведения соответствующих испытаний, составляет от 100 см³ и выше; применение методов невозможно для анализа проб ГСМ/нефтей, доступных в микроколичествах.

Современной эффективной альтернативой указанным методам является метод хроматографической разгонки, или хроматодистилляции, называемый также методом имитированной дистилляции (ИД) (*simulated distillation – SimDist*) [5]. Осо-

бенности физико-химических процессов, протекающих в хроматографической колонке при ИД, позволяют отождествлять ее с ректификацией, а получаемые значения температуры выкипания отдельных фракций проб – со значениями ИТК.

К числу достоинств метода ИД относится возможность анализа широкого ассортимента нефтей и нефтепродуктов – как легких, так и тяжелых с общим числом атомов углерода до 110 в молекулах их компонентов и температурами кипения вплоть до 735 °С (высокотемпературная SimDist) [6–8], – высокая воспроизводимость результатов, а также незначительная продолжительность (от 30 мин для топлив до 1–2 ч для тяжелых нефтей) и возможность анализа крайне незначительных объемов (0,1–0,5 мкл) проб, что имеет первостепенное значение при проведении анализа образцов ГСМ в ходе работ по расследованию причин отказов техники, в том числе проб ТРД – при расследовании наносящих наибольший ущерб экономике отказов авиационной техники. Кроме того, методы ИД могут быть реализованы на портативных хроматографах, что открывает широкие перспективы их использования в мобильных лабораториях контроля качества нефтей и ГСМ. Известно значительное число зарубежных стандартизованных методов ИД нефтей, их фракций и нефтепродуктов. Их перечень представлен в табл. 1.

Позволяющий проводить ИД среднедистиллятных топлив, в том числе ТРД, метод по ASTM D2887 включен в перечень методов испытаний топлив для реактив-

ных двигателей по их зарубежным спецификациям – ASTM D1655-15с и ASTM D7566-15а – в качестве одного из методов определения фракционного состава.

Практическое применение метода ИД по ASTM D2887 для определения фракционного состава ТРД выявило ряд проблем. Так, при хроматографировании в условиях указанного метода проб, разбавленных сероуглеродом, при начальной температуре термостата, составляющей 35 °С, авторами обнаружена близость расположения хроматографического пика сероуглерода, используемого для приготовления калибровочного раствора и рекомендованного в методе для разбавления проб, к пикам низкокипящих компонентов топлив и в отдельных случаях – наложение пиков. Наложение пиков сероуглерода и *n*-пентана на хроматограмме топлива ТС-1 представлено на рисунке, а. Это может приводить к получению ошибочных данных о температуре начала кипения топлив при анализе в ходе химмотологического исследования отказов авиационной техники формально относящихся к группе ТРД проб топлив неизвестного состава/происхождения, в том числе проб, содержащих примеси нефтепродуктов с более низкими температурами кипения фракций, например примеси авиационных и/или автомобильных бензинов, а также проб топлив с повышенной вязкостью, что может быть обусловлено присутствием в их составе примесей более тяжелых нефтепродуктов, например смазочных масел, анализ которых требует их разбавления сероуглеродом.

Таблица 1

Перечень стандартизованных методов определения температур выкипания фракций нефтепродуктов и нефти имитированной дистилляцией

Метод	Вид анализируемого продукта	Состав калибровочной смеси, до Сп	Интервал температур выкипания, °С
ASTM D3710 ASTM D7096	Бензин/Лигроин	С15 С20	–42–260 –42–280
ASTM D2887 ASTM D7798 ASTM D7807	ТРД/ДТ ^{*)} /Нефть	С44	36–538
ASTM D7500 ASTM D7213 ASTM D6352	Масла	С110 С60 С90	100–735 100–615 174–700
ASTM D5307 ^{**)}	Нефть	С44	36–538
ASTM D7169	Мазут, нефть	С100	174–720
ASTM D7398	МЭЖК ^{***)} и их смеси с ДТ	С60	100–615
ASTM D5442	Нефтяные парафины	С44	302–538

Примечание. ^{*)} Дизельное топливо, ^{**)} Отменен в 2011 г., ^{***)} Метилловые эфиры жирных кислот (биодизель).

Перечисленные проблемы актуализируют проведение исследований, направленных на устранение мешающих влияний при анализе подобных объектов. В соответствии с этой целью работы, результаты которой изложены в настоящей статье, явилось повышение достоверности результатов хроматидстилляционного определения значений температуры кипения фракций ТРД, в том числе проб, подлежащих анализу в ходе химмотологических исследований отказов техники, связанных с применением горючего. Достижение этой цели может быть обусловлено совершенствованием существующего метода путем оптимизации условий хроматографирования ТРД, а также способов обработки получаемой хроматографической информации. Изменение условий анализа по сравнению с таковыми, приведенными в методе по ASTM D2887, требовало и определения метрологических характеристик усовершенствованного метода.

Исследования проводили на хроматографе Clarus 580 производства фирмы PerkinElmer (США) с опциональными программами Total Chrom и Dragon SimDist обработки данных. Использована капиллярная колонка марки МХТ-2887 производства фирмы Restek (США) длиной 10 м с внутренним диаметром 0,53 мм, жидкая фаза НР-1 (100%-ный диметилполисилоксан), толщина плёнки жидкой фазы 2,65 мкм.

В ходе оптимизации условий хроматографирования было изучено влияние на характер получаемых хроматограмм изменения температурного режима термостата колонки. Снижение хроматографических

помех достигнуто при понижении значения начальной температуры термостата. По данным проведенных экспериментальных исследований, максимальное значение этой температуры, при которой вышперечисленные помехи нивелируются, составляет 10 °С. Дальнейшее понижение начальной температуры термостата изменения характеристик хроматограмм не выявило. В связи с этим и во избежание дополнительных энергозатрат, связанных с принудительным охлаждением термостата, указанное значение температуры было принято в качестве оптимального значения начальной температуры термостата и использовано при проведении дальнейших исследований.

Оптимальные параметры работы хроматографической системы при анализе ТРД и их углеводородных компонентов представлены в табл. 2.

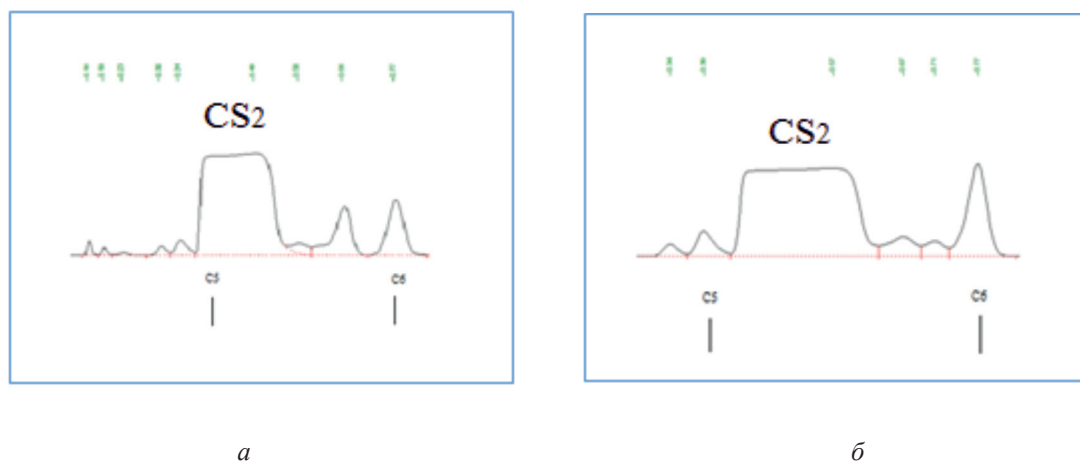
Проведение анализа при оптимальных параметрах работы хроматографической системы позволило получать хроматограммы проб ТРД и их компонентов, свободные от перечисленных помех. Это иллюстрирует рисунок, б, на котором представлен аналогичный приведенному на рисунке, а фрагмент хроматограммы топлива ТС-1, полученной в оптимизированных условиях.

Как видно из рисунка, б, проведение анализа в оптимизированных условиях обеспечивает достижение очевидного разрешения хроматографических пиков *n*-пентана и сероуглерода, что дает возможность проводить достоверное определение температуры начала кипения топлив, в том числе содержащих низкокипящие компоненты.

Таблица 2

Оптимальные параметры работы хроматографической системы

Параметр	Условие/значение
Температура инжектора	10 °С
Температура колонки	Задают «Режим контроля термостата»
Скорость интегрирования/ определения «вырезанной» площади/сбора данных	5 Гц (5 точек в секунду)
Скорость потока газа-носителя (гелий)	12 мл/мин
Детектор	Пламенно-ионизационный, температура детектора 370 °С
Температурная программа термостата колонки	Начальная температура термостата 10 °С Продолжительность выдерживания начальной температуры 0 мин Скорость нагрева 20 °С/мин Конечная температура термостата 350 °С Продолжительность выдерживания конечной температуры 10 мин Продолжительность охлаждения термостата и выдерживания температуры 10 °С 15 мин
Объем пробы	0,1 мкл
Способ ввода пробы	Автоматический (автосамплер)



Фрагмент хроматограммы топлива ТС-1: а – в условиях метода по ASTM D2887, б – в оптимизированных условиях

Таблица 3
 Результаты определения значений температуры кипения фракций проб ТРД и углеводородных компонентов топлив из различных партий, полученные настоящим методом (А) и методом по ГОСТ 2177 (Б)

Топливо/компонент	Значения температуры кипения фракций, °С									
	т.н.к.		10%		50%		90%		98%	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
Топливо ТС-1, партия 1	87	135	137	156	182	180	224	212	244	231
Топливо ТС-1, партия 2	95	142	139	159	189	186	234	220	253	237
Топливо ТС-1, партия 3	88	135	137	156	186	184	233	219	256	239
Фракция гидрокрекинга 140–240°С	92	146	140	160	192	189	238	222	258	237
Фракция гидроочищенная 140–240°С	96	142	137	156	185	180	227	210	240	224
Фракция прямогонная 180–240°С	95	141	137	157	186	181	232	216	254	235

Хроматограммы, свободные от помех, получены также при анализе в оптимизированных условиях образцов топлива марки РТ, а также проб углеводородных фракций, являющихся компонентами товарных ТРД, выпускаемых по [9], – прямогонных керосиновых фракций, продуктов гидроочистки, гидродемеркаптаннизации и гидрокрекинга нефтяных дистиллятов.

При обработке хроматограмм анализируемых проб в опциональной программе Dragon SimDist и сопоставлении результатов определения значений температуры кипения фракций ТРД и их углеводородных компонентов, полученных при разных значениях времени вырезания участков площади под хроматограммами, в качестве оптимального – обеспечивающего достижение высокой воспроизводимости значений температуры

кипения фракций товарных ТРД и их компонентов – значения времени вырезания (термин используется для обозначения интервала времени удерживания, в пределах которого определяют площадь, заключенную между профилем хроматограммы и базовой линией и ограниченную значениями начала и конца заданного интервала времени, – так называемую «вырезанную площадь») был выбран интервал времени, заключённый на хроматограммах проб между значениями времени удерживания, соответствующими значениям температур выкипания компонентов калибровочного раствора и пробы, разность которых составляет 10°С.

В табл. 3 приведены результаты определений, полученные в оптимизированных условиях (метод А) ИД и простой дистилляцией по [2] (ГОСТ 2177) (метод Б).

Данные табл. 3 демонстрируют максимальную близость друг к другу значений температуры кипения, полученных указанными методами, для 50%-ных фракций анализируемых проб. При этом для фракций, объем которых ниже 50% выкипающего объема проб, результаты, полученные настоящим методом, ниже, а для фракций, объем которых превышает 50% выкипающего объема проб, – выше таковых, полученных по ГОСТ 2177. Указанный характер соотношения значений температуры кипения фракций нефти и нефтепродуктов полностью соответствует таковому для результатов определения фракционного состава методами ректификации, например, по [4] (ГОСТ 11011) и простой дистилляции.

Результаты определения значений температуры кипения фракций нефти и нефтепродуктов имитированной дистилляцией, в том числе фракций проб ТРД и их углеводородных компонентов – по настоящему

методу, имеют самостоятельную ценность. Приведение же их в соответствие с результатами, получаемыми простой дистилляцией по ГОСТ 2177 – методу, указанному в нормативном документе [9] в качестве метода определения фракционного состава ТРД, а также методу по ASTM D86, может быть достигнуто при использовании соответствующих корреляционных моделей. В табл. 4 представлены результаты перерасчета значений температуры кипения фракций топлива марки ТС-1 (партия 4), полученных настоящим методом, на значения температуры кипения фракций, получаемые по методам ГОСТ 2177/ASTM D86, с использованием корреляционной модели API, являющейся опцией программного обеспечения Dragon SimDist газового хроматографа Clarus 580. Здесь также приведены результаты перерасчета, полученные с использованием опциональной корреляционной модели STP 577.

Таблица 4

Значения температуры кипения фракций топлива ТС-1, полученные настоящим методом и методом по ГОСТ 2177, а также результаты перерасчета данных настоящего метода на значения температуры кипения фракций, получаемые по методу ГОСТ 2177/ASTM D86

Объем выкипающих фракций, %	Значения температуры кипения фракций, °С			
	Настоящий метод	ГОСТ 2177	Корреляционная модель API	Корреляционная модель STP 577
т.н.к. (0,5%)	86,4	147	136,7	136,6
5	124,4		153,1	
10	139,3	159	157,2	157,8
20	153,6	168	165,2	165,2
30	164,1	175	169,6	170,3
50	181,8	182	181,3	180,2
70	198,2	190	190,3	190,7
80	207,4	201	196,6	196,2
90	216,1	210	204,3	202,7
95	224,0		211,0	
т.к.к. (99,5%)	229,1	220	224,9	224,8

Таблица 5

Величины пределов сходимости (повторяемости) результатов определения значений температуры кипения фракций топлив для реактивных двигателей в оптимизированных условиях (А)

Фракции топлива, % мас.	Сходимость определения температуры кипения, °С	Фракции топлива, % масс.	Сходимость определения температуры кипения, °С
IBP	0,60	60	0,63
5	0,18	70	0,50
10	0,39	80	0,40
20	0,39	90	0,40
30	0,64	95	0,50
40	0,61	FBP	0,15
50	0,61		

Данные табл. 4 свидетельствуют об определенной эффективности использования корреляционных моделей, особенно модели API, для приведения результатов имитированной дистилляции в соответствие с данными ГОСТ 2177/ASTM D86. Однако отсутствие полного соответствия делает актуальными дальнейшие исследования, направленные на создание базы данных значений температуры кипения фракций нефтей и нефтепродуктов, в частности топлив для реактивных двигателей, с последующей разработкой альтернативных корреляционных моделей.

Согласно результатам метрологической экспертизы оптимизированного метода допустимое расхождение двух единичных результатов определений, полученных одним исполнителем на идентичном материале в одной и той же лаборатории с использованием одного и того же оборудования в пределах короткого промежутка времени, при доверительной вероятности 95 % не должно превышать величин, указанных в табл. 5.

Полученные значения ниже аналогичных, приведенных в методе по ASTM D 2887, что свидетельствует о высокой повторяемости результатов определения значений температуры кипения фракций ТРД и их углеводородных компонентов оптимизированным методом. Правильность получаемых значений температуры кипения фракций ТРД и их углеводородных компо-

нентов подтверждена результатами анализов калибровочной смеси.

Список литературы

1. ГОСТ 26098 – 84 «Нефтепродукты. Термины и определения». – М.: Сборник национальных стандартов, Стандартинформ, 2010. – 85 с.
2. ГОСТ 2177 – 99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава». – Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1999. – 89 с.
3. ГОСТ Р ЕН ИСО 3405 – 2007 «Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава при атмосферном давлении». – М.: Сборник национальных стандартов, Стандартинформ, 2007. – 27 с.
4. ГОСТ 11011-85 «Нефть и нефтепродукты. Метод определения фракционного состава в аппарате АРН-2». – М., 1986. – 34 с.
5. Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Пуляев Н.Н. Применение газовой хроматографии для исследования углеводородного состава и идентификации нефтепродуктов // Международный технико-экономический журнал. – 2015. – № 6. – С. 100–109.
6. Леонтьева С.А., Горбатилов В.К., Алагорцев Е.И. Хроматографический метод определения содержания тяжелых фракций в нефтях и нефтепродуктах // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. – 2011. – № 2. – С. 37–39.
7. Чудинов Г.В., Кайгородцев Г.В. Применение методов газовой хроматографии для определения фракционного состава сырой нефти // Вестник ПНИПУ. – 2016. – № 4. – С. 105–113.
8. Wang W., Liu Y., Liu Z., Tian S. Detailed Chemical Composition of Straight-Run Vacuum Gas Oil and Its Distillates as a Function of the Atmospheric Equivalent Boiling Point // Energy and Fuels. – 2016. – № 30. – С. 968–974.
9. ГОСТ 10227 – 86 «Топлива для реактивных двигателей. Технические условия». – М.: Стандартинформ, 2008. – 7 с.