УДК 665.753.2:543.544.3

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПРИМЕСЕЙ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ТОПЛИВАХ ДЛЯ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Кушнарева Ю.И., Приваленко А.Н.

ФАУ «25 ГосНИИхиммотологии Минобороны России», Москва, e-mail: 25gosniihim@mil.ru

Разработан новый метод идентификации и определения содержания примесей дизельного топлива (ДТ) в топливах для реактивных двигателей (ТРД) на основе капиллярной газовой хроматографии с пламенноионизационным детектированием (ГХ-ПИД). В условиях метода имитированной дистилляции (ASTM D 2887 «Стандартный метод испытания распределения нефтяных фракций по температурам кипения методом газовой хроматографии»), оптимизированного авторами для анализа ТРД (начальная температура хроматографирования и температурная программа термостата), установлены условия газохроматографического разделения н-алканов ТРД и ДТ и получения соответствующих разрешенных пиков. Идентифицированы характеристичные н-алканы ТРД (С6-С14) и ДТ летнего (ДТ-Л) (С6-С24). Совокупность пиков н-алканов от С17 до С24, детектируемых на хроматограмме исследуемого образца ТРД в диапазоне значений времени удерживания от 9 до 13 мин, предложено использовать в качестве идентификационного признака присутствия в ТРД примесей ДТ-Л, а суммарную площадь указанных пиков – для определения содержания ДТ-Л в диапазоне концентраций от 1 до 30% об. Достигнутая при разработке метода возможность объективной идентификация в составе ТРД примесей ДТ-Л позволяет устанавливать источники и устранять причины их привнесения в состав ТРД, а также предотвращать загрязнение новых объемов топлив, что является важным вкладом в обеспечение безопасности эксплуатации ВС и обусловливает практическую ценность разработанного метода, в том числе при расследовании причин отказов техники.

Ключевые слова: топлива для реактивных двигателей, дизельные топлива, капиллярная газовая хроматография, имитированная дистилляция, идентификация, количественное определение

# THE DETERMINATION OF DIESEL FUEL ADMIXTURES IN JET FUELS BY CAPILLARY GAS CHROMATOGRAPHY

Kuznetsova O.Yu., Balak G.M., Kushnareva Yu.I., Privalenko A.N.

25 State Research Institute of Chemmotology of the Ministry of Defense of Russia, Moscow, e-mail: 25gosniihim@mil.ru

The new method of the identification and the quantitative determination of diesel fuel admixtures in jet fuels based on capillary gas chromatography with flame ionization (GC-FID) detection has been developed. The parameters of the n-alkanes of jet and diesel fuels chromatographic separation and the corresponding peaks resolution have been obtained in simulation distillation conditions (ASTM D 2887 «Standard Test Method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography»), optimized by the authors for jet fuel analysis (the initial column temperature and the heating program). The typical n-alkanes inherent to jet (C6–C14) and summer seasonal grade diesel fuel (C6–C24) have been identified. The set of chromatographic peaks of n-alkanes C17–C24 being detected in jet fuels chromatograms in retention time range 9–13 min have been used as indication mark for diesel fuel admixtures presence in jet fuels. Those peaks total area values have been used for the quantitative determination of diesel fuel admixtures in concentration 1–30% vol. Reliable diesel fuel admixtures identification enables the sources and causes of jet fuels contamination to be established, eliminated and prevented thus providing safety aircraft operation that determines practical value of the method including its applicability for the technics failure investigations.

Keywords: jet fuels, diesel fuel, capillary gas chromatography, simulated distillation, identification, quantitative determination

Соответствие уровня эксплуатационных свойств и значений показателей качества горюче-смазочных материалов (ГСМ), устанавливаемым нормативной документацией, обеспечивается соблюдением требований к специфическому составу ГСМ, в том числе исключением присутствия в них примесей посторонних веществ/продуктов [1–2]. Это позволяет рассматривать совершенствование методов исследования состава ГСМ и их компонентов, а также методов идентификации как подтверждения тождественности фактического состава ГСМ заявленному при их производстве, а также

методов идентификации природы примесей как важнейший фактор обеспечения безаварийной эксплуатации техники, в том числе авиационной, основным видом топлив для которой являются топлива для реактивных двигателей (ТРД), выпускаемые по ГОСТ 10227–86 «Топлива для реактивных двигателей. Технические условия».

Привнесение в состав ТРД примесей дизельного топлива (ДТ), возможное при несоблюдении условий транспортирования и хранения топлив, оказывает недопустимое отрицательное влияние на эксплуатационные свойства и значении показателей

качества ТРД. Это обусловлено различием состава ТРД и ДТ, характеризующимся в том числе присутствием в составе ДТ н-алканов, значения температуры кипения и плавления которых превышают таковые для соответствующих компонентов ТРД. Указанное влияние проявляется, в частности, в повышении значений температуры выкипания фракций ТРД, характеризующих фракционный состав, и температуры начала кристаллизации, характеризующей низкотемпературные свойства ТРД, относительно значений, нормированных ГОСТ 10227. Присутствие примесей ДТ переводит ТРД, их содержащие, в разряд некондиционных, поскольку применение таких топлив приводит к нарушению функционирования топливной системы воздушных судов (ВС) в условиях эксплуатации в том числе за счет кристаллизации примесных высокоплавких н-алканов. Концентрация таких н-алканов является наиболее существенной в составе летнего и межсезонного дизельного топлива (ДТ-Л), характеризуемого присутствием соединений этого класса с наиболее широким диапазоном углеродных чисел и, соответственно, более широким фракционным составом. Методы определения примесей ДТ в ТРД в литературе не описаны.

Влияние на показатели качества и эксплуатационные свойства ТРД примесей ДТ и отсутствие методов их детектирования и количественного определения обусловливает актуальность разработки методов изучения состава ТРД, позволяющих прово-

дить объективное определение в них примесей ДТ. В соответствии с этим целью исследования, результаты которого представлены в настоящей статье, явилась разработка метода идентификации и количественного определения примесей ДТ в ТРД. Для достижения указанной цели был выбран метод капиллярной газовой хроматографии, позволяющий проводить достоверное определение состава многокомпонентных смесей летучих органических соединений [3—4], к числу которых относятся компоненты ТРД и ДТ-Л.

#### Материалы и методы исследования

Исследования проводили с использованием газового хроматографа модели Clarus 580 производства фирмы PerkinElmer (США) с программным обеспечеинем TotalChrom и Dragon SimDist обработки хроматографических данных.

С учетом различий фракционного состава ТРД и ДТ-Л для решения задачи идентификации и определения содержания его примесей в ТРД газохроматографические исследования проводили в условиях метода имитированной дистилляции (ИД) по стандарту ASTM D 2887 «Стандартный метод испытания распределения нефтяных фракций по температурам кипения методом газовой хроматографии», оптимизированного авторами применительно к анализу ТРД [5]. Оптимальные параметры работы хроматографической системы при реализации метода ИД для ТРД приведены в таблице.

#### Оптимальные параметры работы хроматографической системы

Параметр	Условие
Инжектор	Инжектор для ввода проб непосредственно в колонку с охлаждением, T = $40^{\circ}\mathrm{C}$
Температура	Режим контроля термостата
Автоматическая система ввода пробы	Требуется для повышения точности анализа
Сбор данных	5 Гц (5 точек в секунду)
Колонка	Капиллярная, длиной 10 м (МХТ-2887, Restek), внутренний диаметр 0,53 мм, толщина плёнки жидкой фазы 2,65 мкм (100% диметилполисилоксан)
Условия потока	Сверхчистый гелий, скорость потока 12 мл/мин
Детектор	Пламенно-ионизационный, температура 370°C
Программа термостата	Начальная температура термостата 10°C Начальное время удерживания – 0 мин Скорость нагрева – 20°С/мин Конечная температура термостата 350°С Конечное время удерживания – 10 мин Время достижения равновесия – 15 мин
Объём пробы	0,1 мкл
Разбавление калибровочной смеси	В сероуглероде до 1% мас.

При проведении исследований в качестве калибровочной использовали смесь H-алканов  $C_5$ ,  $C_6$ ,  $C_7$ ,  $C_8$ ,  $C_9$ ,  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{15}$ ,  $C_{16}$ ,  $C_{17}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$ ,  $C_{24}$ ,  $C_{28}$ ,  $C_{32}$ ,  $C_{36}$ ,  $C_{40}$  и  $C_{44}$  в концентрации около 1% мас., Cat. № 31674, производства фирмы Sigma Aldrich (США). Разбавление смеси проводили сероуглеродом для спектроскопии чистоты 99,9%, Cat. № AC16771-025, производства фирмы Acros Organics (США), в котором предварительно контролировали отсутствие углеводородов хроматографическим методом.

Объектами исследования служили образцы ТРД марок ТС-1 и РТ и керосиновых фракций, полученных с использованием различных технологических процессов, а также образцы ДТ-Л и его искусственные смеси с ТРД различного состава.

## Результаты исследования и их обсуждение

Метод ИД позволяет определять значения температуры кипения фракций исследуемого образца нефтепродукта/нефти и является современной альтернативой методам определения фракционного состава, основанным на простой дистилляции или ректификации (при атмосферном и пониженном давлении). Сопоставление хроматографических данных, получаемых в условиях метода ИД для калибровочной смеси н-алканов известного состава и для исследуемого нефтепродукта, в том числе для топлив различных групп, позволяет помимо определения значений температуры выки-

пания фракций топлив идентифицировать индивидуальные *н*-алканы в их составе.

Характерные хроматограммы ТРД и ДТ-Л, полученные в условиях метода ИД при оптимальных инструментальных условиях согласно таблице, приведены на рис. 1 и 2. На хроматограммах указаны пики *н*-алканов, идентифицированные по значениям времени их удерживания.

Как следует из представленных данных, для ТРД характерны н-алканы С7-С14 (рис. 1). Присутствие н-алканов с указанными углеродными числами и в некоторых случаях – до С16 характерно также для арктических дизельных топлив; в зимних ДТ присутствуют н-алканы до С22. Наиболее широкий диапазон распределения н-алканов – от С6 до С24 – характерен для ДТ-Л (рис. 2) (в отдельных случаях до С27). Представленные хроматограммы иллюстрируют существенные отличия углеводородного состава ТРД и ДТ-Л. Анализ полученных данных позволяет использовать факты наличия на хроматограммах ТРД не характерных для них пиков н-алканов, содержащих атомы углерода в количестве, превышающем 16 (н-алканы С17 и выше), для вынесения заключения о присутствии в исследуемой пробе ТРД примесей соответствующих углеводородов. Присутствие пиков соответствующих н-алканов в совокупности – от С17 до С24 – позволяет произвести отнесение этих пиков к ДТ-Л и рассматривать в качестве идентификационного хроматографического признака присутствия примесей ДТ-Л в ТРД.

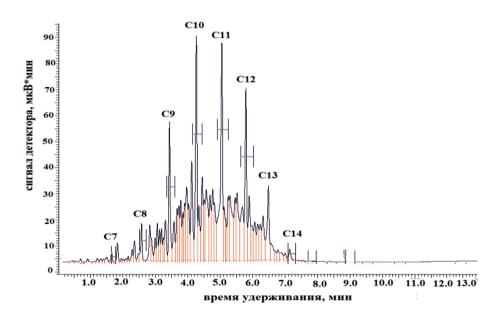


Рис. 1. Характерная хроматограмма ТРД; указаны идентифицированные н-алканы С7-С14

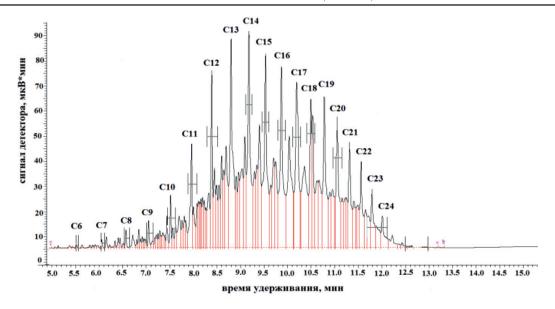


Рис. 2. Характерная хроматограмма ДТ-Л; указаны идентифицированные н-алканы С6-С24

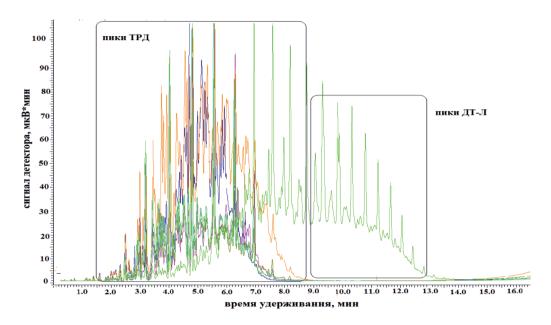


Рис. 3. Хроматограммы (наложение) образцов ТРД (время удерживания от 1,5 до 9 мин) и ДТ-Л (время удерживания компонентов ДТ-Л, отличных от компонентов ТРД, от 9 до 13 мин)

С целью установления границ области на хроматограммах анализируемых проб, свободной от пиков компонентов ТРД и оптимальной для проведения идентификации и определения содержания примесей посторонних продуктов, в частности ДТ-Л, на первом этапе исследования было проведено хроматографирование образцов ТРД марок ТС-1 и РТ, а также керосиновых фракций, полученных с использованием различных технологических процессов (топлива ТС-1 производства ООО «ЛУКОЙЛ-Волгоград-

нефтепереработка», гидроочищенных керосиновых фракций производства ООО «КИНЕФ» и АО «ННК-Хабаровский НПЗ», гидромеркаптанизированной фракции производства ОАО «Славнефть—ЯНОС», керосиновой фракции гидрокрекинга производства ООО «КИНЕФ») и образца ДТ-Л производства ОАО «ТАИФ-НК». Полученные хроматограммы приведены на рис. 3.

Как видно на рис. 3, на хроматограммах всех исследованных образцов ТРД и керосиновых фракций пики *н*-алканов детекти-

руются при значениях времени удерживания менее 9 мин; при значениях времени удерживания, превышающих указанное, пики компонентов ТРД отсутствуют. Область, содержащая пики н-алканов от С17 до С24 и характеризуемая значениями времени удерживания от 9 до 13 мин, присутствует только на хроматограмме ДТ-Л и является для ДТ-Л характеристичной. Имеющаяся в указанной области хроматограммы ДТ-Л совокупность пиков н-алканов С17-С24 (обозначены на рисунке как пики ДТ-Л) может рассматриваться в качестве идентификационного признака присутствия примесей ДТ-Л в составе ТРД. Таким образом, для идентификации примесей ДТ-Л в исследуемом образце ТРД может быть выбрана область его хроматограммы, характеризуемая интервалом значений времени удерживания от 9 до 13 мин, на которой присутствует совокупность пиков  $\mu$ -алканов от C17 до C24, относящаяся к компонентам ДТ-Л.

Для определения возможности количественного определения содержания примесей ДТ-Л в ТРД в условиях метода ИД согласно таблице были зарегистрированы хроматограммы приготовленных смесей ТРД с ДТ-Л (производство АО «ТАИФ») в концентрации 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 и 30,0% об. На рис. 4 представлено наложение полученных хроматограмм. Здесь также указаны области, характеристичные для ТРД и для ДТ-Л.

Анализ хроматограмм позволил установить, что минимальный предел детектирования ДТ-Л составляет 1% об.

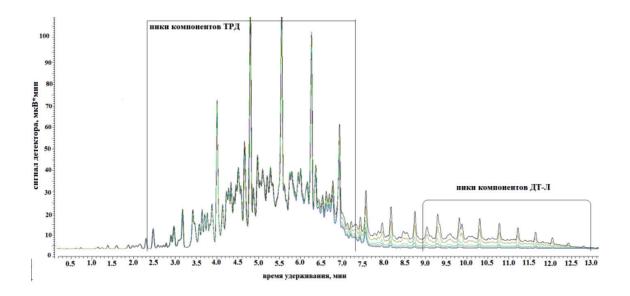


Рис. 4. Наложение хроматограмм образцов ТРД, содержащих ДТ-Л в концентрации 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 и 30,0% об.

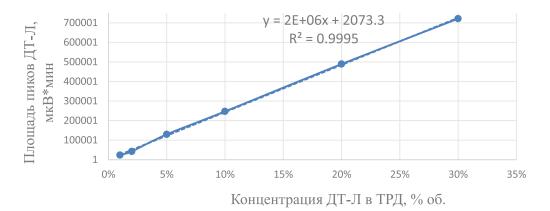


Рис. 5. График зависимости величины суммарной площади пиков, относящихся к компонентам ДТ-Л, от концентрации ДТ-Л в ТРД

График зависимости значений средней суммарной площади пиков в диапазоне значений времени удерживания от 9 до 13 мин, относящихся к компонентам ДТ-Л, от концентрации ДТ-Л в ТРД, приведен на рис. 5. Здесь указаны также вид уравнения, описывающего соответствующую зависимость, и значение фактора достоверности ( $R^2 = 0.9995$ ). Значения средней суммарной площади пиков рассчитаны по результатам обработки хроматограмм, полученных при пяти последовательных процедурах хроматографирования растворов каждой концентрации.

Относительное стандартное отклонение результатов определения концентрации ДТ-Л в составе ТРД, Sr (5; 0,95) по разработанному методу не превышает 0,08.

Таким образом, разработанный метод заключается в газохроматографическом разделении углеводородных компонентов ТРД и ДТ-Л с регистрацией элюирующихся компонентов анализируемой пробы пламенно-ионизационным детектором и определении содержания примесей ДТ-Л методом абсолютной градуировки по зависимости суммарной площади пиков, регистрируемых на хроматограммах градуировочных смесей ТРД с ДТ-Л в диапазоне значений времени удерживания от 9 до 13 мин, от концентрации ДТ-Л.

#### Выводы

В ходе проведенных исследований разработан газохроматографический метод определения примесей ДТ-Л в ТРД с использованием принципов имитированной дистилляции. При этом получены следующие результаты:

- идентифицированы характеристичные *н*-алканы, присутствующие в составе ТРД (C6–C14) и в составе ДТ-Л (C6–C24);
- идентифицированы характеристичные *н*-алканы, отсутствующие в составе ТРД и присутствующие в ДТ-Л, *н*-алканы С17–С24 и предложено использовать наличие соответствующих пиков на хрома-

тограмме анализируемой пробы в качестве идентификационного признака присутствия примесей ДТ-Л в ТРД;

- установлен интервал значений времени удерживания от 9 до 13 мин для определения суммарной площади пиков компонентов ДТ-Л, не относящихся к компонентам ТРД;
- установлен минимальный предел детектирования примесей ДТ-Л, составляющий 1% об., и проведена метрологическая экспертиза разработанного метода.

Полученные результаты впервые, что характеризует их новизну. Достигнутая при разработке метода возможность объективной идентификации в составе ТРД примесей ДТ-Л позволяет устанавливать источники и устранять причины их привнесения в состав ТРД, а также предотвращать загрязнение новых объемов топлив, что является важным вкладом в обеспечение безопасности эксплуатации ВС и обусловливает практическую ценность разработанного метода, в том числе за счет его применимости для исследования состава микрообъемов анализируемых проб ТРД – при расследовании причин отказов техники.

#### Список литературы

- 1. Гришин Н.Н., Середа В.В. Энциклопедия химмотологии. М.: Перо, 2016. 960 с.
- 2. Левашова А.И., Ивашкина Е.Н., Маслов С.Г. Введение в химмотологию: учебное пособие. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. 120 с.
- 3. Бёккер Ю. Хроматография. Инструментальная аналитика: методы хроматографии и капиллярного электрофореза. М.: Техносфера, 2009. 472 с.
- 4. Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Пуляев Н.Н. Применение газовой хроматографии для исследования состава и идентификации нефтепродуктов // Международный технико-экономический журнал. 2015. № 6. С. 100–109.
- 5. Кузнецова О.Ю., Балак Г.М., Приваленко А.Н., Орешенков А.В., Воротникова Г.Д. Оптимизация условий определения температуры кипения фракций топлив для реактивных двигателей и их углеводородных компонентов методом капиллярной газовой хроматографии // Фундаментальные исследования. 2017. № 8–2. С. 264–269.