СУДОВА ЕКСПЕРТИЗА МАТЕРІАЛІВ, РЕЧОВИН І ВИРОБІВ

В. А. Руднев, младший научный сотрудник Харьковского НИИСЭ,
А. Ф. Климчук, старший научный сотрудник Харьковского НИИСЭ,
П. В. Карножицкий, доцент Национального технического университета «Харьковский политехнический институт», кандидат технических наук,
О. М. Пашкова, научный сотрудник Харьковского НИИСЭ

УСТАНОВЛЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИРУЮЩИХ ПРИЗНАКОВ ДЛЯ ОБЪЕКТОВ РЕКТИФИКАЦИОННОГО И ДИСТИЛЛЯТНОГО СПОСОБА ПРОИЗВОДСТВА

Розглянуто можливість диференціації бензинів різних способів виробництва: ректифікаційного й дистилятного. Встановлення факту дистилятного способу виробництва дозволяє стверджувати про позазаводський характер виробництва бензину. Знайдені диференціюючі ознаки, а саме: характер розподілу висококиплячих н-алканів, їх вміст в бензині за даними газорідинної хроматографії та співвідношення між ними дають змогу встановити дистилятний спосіб виробництва бензинів.

Рассмотрена возможность дифференциации бензинов различных способов производства: ректификационного и дистиллятного. Установление факта дистиллятного способа производства позволяет утверждать о внезаводском характере производства бензина. Найденные дифференцирующие признаки, а именно: характер распределения высококипящих н-алканов, их содержание в бензине по данным газожидкостной хроматографии и соотношение между ними позволяют установить дистиллятный способ производства бензинов.

Одними из наиболее частых вопросов, которые ставятся на разрешение экспертизы, является установление родовой (групповой) принадлежности объектов нефтехимической природы и способа производства последнего (заводской или внезаводской). Определение родовой и групповой принадлежности нефтепродуктов детально исследовано в литературе[1] и может вызывать

[1] См.: Криминалистическое исследование нефтепродуктов и горюче-смазочных материалов / [И. А. Золотаревская, Е. В. Шевырева, М. Л. Карабах и др.]. — М. : ВНИИСЭ, 1989. — Вып. 1, 2.

© Руднев В. А., Климчук А. Ф., Карножицкий П. В., Пашкова О. М., 2010

затруднения только в технической реализации необходимых исследований и иногда в интерпретации или оценке полученных результатов. Установление же способов производства нефтепродуктов вызывает затруднения в связи с отсутствием целостной системы методов для решения такого типа вопросов.

В литературе содержатся сведения о применении различных методов для установления как параметров качества бензина, так и факта фальсификации последних. К основным методам, которые применяются при таких исследованиях, относятся методы газожидкостной хроматографии[1], жидкостной хроматографии[2] и ИК-спектрометрии[3]. Однако решить вопрос об установлении требуемых параметров зачастую можно только для узкого ряда исследуемых объектов, ограниченных определенным поставщиком сырья (продукции) или производителем, поскольку это требует манипуляций, связанных с проведением калибровки под испытуемые образцы.

Цель публикации – выявление признаков, которые позволят относить исследуемый образец бензина к продуктам ректификационного либо дистиллятного способа производства.

Теоретическими предпосылками для выявления таких дифференцирующих признаков могут служить различия как в качественном, так и в количественном компонентном составе бензинов различного способа производства.

В заводских условиях производство товарных бензинов включает такие основные стадии[4]:

— подготовка сырья (нефть или газовый конденсат) к переработке, которая включает процессы обессоливания и обезвоживания, а также стабилизации;

— первичная перегонка сырья с получением основных дистиллятных компонентов, в том числе прямогонного бензина;

— вторичная перегонка полученного прямогонного бензина с делением последнего на узкие бензиновые фракции;

— переработка узких бензиновых фракций с использованием таких процессов, как риформинг, алкилирование, изомеризация;

— получение компонентов бензина при переработке, включающей термическую деструкцию тяжелых нефтяных фракций (например каталитический крекинг);

---

[1] См.: Gasoline quality prediction using gas chromatography and FTIR spectroscopy: An artificial intelligence approach / [K. Brudzewski, A. Kesik, K. Kołodziejczyk et al.] // Fuel. — 2006. — Vol. 85. — P. 553–558.

[2] См.: *Гаврилина В. А.* Разработка экспресс-методов определения фальсификации нефтепродуктов с помощью ВЭЖХ / В. А. Гаврилина, С. Н. Сычев, А. Н. Бутырин. — Вестник ВГУ. — 2003. — № 2. — С. 21–26.

[3] См.: *Иванова Л. В.* ИК-спектрометрия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л. В. Иванова, Р. З. Сафиева, В. Н. Кошелев. — Вестник Башкир. ун-та. — 2008. — Т. 13. — № 14. — С. 869–874.

[4] См.: *Гуреев А. А.* Применение автомобильных бензинов / А. А. Гуреев. — Л. : Химия, 1972. — 368 с.

— компаундирование полученных в результате описанных процессов продуктов, а также иногда добавок, улучшающих технико-экологические свойства бензинов.

В условиях внезаводского (кустарного) производства описанная схема, как правило, сокращается до перегонки сырья, в основном газового конденсата с учетом его доступности, значительной распространенности газового конденсата на территории востока Украины и компаундирования полученного прямогонного бензина с различными антидетонационными добавками, такими как N-метиланилин, ферроцен, компоненты сырого бензола (продукт каменноугольного производства, зачастую обозначается как КМТА – компонент моторного топлива ароматический)[1]. В условиях кустарного производства прямогонных бензинов применяют в основном оборудование для дистилляции (однократного испарения).

Очевидно, что простое протекание процесса перегонки сырья при дистилляции не позволяет технологически проводить такой же четкий отбор фракций по сравнению с ректификацией, что приводит к увеличению содержания высококипящих углеводородов более тяжелых нефтяных фракций в бензине. Нами проведено исследование по выявлению совпадающих и различающихся признаков прямогонных бензинов, полученных в процессах ректификации и дистилляции, а также товарных бензинов, в составе которых был прямогонный бензин процессов ректификации или дистилляции.

Для исследования отбирали товарные бензины марок А-76 (А-80), А-92, А-95, А-98 (всего по два образца бензина каждой марки), которые соответствуют требованиям стандарта[2]. Для получения прямогонных бензинов дистилляции проводили перегонку газовых конденсатов различных месторождений в соответствии со стандартом[3] (всего 10 образцов). Температуры отбора фракций определяли согласно техническим условиям[4]. Также отбирали для исследования образцы прямогонного бензина, полученного в результате процесса ректификации заводского производства (всего 10 образцов).

Отобранные товарные и прямогонные бензины исследовали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе «Кристалл 2000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк»), при таких технических условиях: ввод пробы – ручной, микрошприцем; объем пробы – 1 мкл; газ-носитель – азот; тип детектора – пламенно-ионизационный; колонка – Quadrex 007-1 размером 50 м × 0,25 мм; неподвижная фаза – полидиметилсилоксан; температура детектора – 210 °С; температура испарителя – 180 °С; расход газа-носителя – 20 мл/мин.

Программирование температуры: начальная температура колонки – 35 °С; длительность изотермической части в начале хроматографиро-

[1] См.: *Данилов А. М.* Применение присадок в топливах для автомобилей : справ. изд. / А. М. Данилов. — М. : Химия, 2000. — 232 с.

[2] См.: Бензини автомобільні. Технічні умови : ДСТУ 4063-2001.

[3] См.: Нефтепродукты. Метод определения фракционного состава : ГОСТ 2177-89.

[4] См.: Фракція легка : ТУ У 23.2-00149943-554-2004.

вания – 20 мин; скорость нагрева – 2 °С/мин; конечная температура колонки – 200 °С; длительность анализа – 110 мин.

Установление режимов хроматографирования, расчет площадей и идентификацию пиков выполняли с помощью программы «Хроматэк-Аналитик 2.5», а расчет массовых долей компонентов – с помощью программы «Gasoline» (программное обеспечение предоставлено производителем хроматографа).

В составе бензинов содержатся углеводороды различных классов и строения. При газохроматографическом исследовании определялось значительное количество углеводородов (250–300 индивидуальных компонентов, составляющих 95–98 % массы исследуемого бензина). В этой работе выделено исследование содержания н-алканов как наиболее характерных благодаря их относительно высокому содержанию в газовых конденсатах, а также легкости идентификации газохроматографическим методом по временам удерживания. Предложенный подход рационален при исследовании прямогонных бензинов отечественных газовых конденсатов, большинство которых относится к парафино-нафтеновому и парафино-нафтено-ароматическому типам[1]. Вероятно, в случае использования бензинов, полученных из газоконденсатов других типов, такой подход вызовет трудности в связи с низким содержанием н-алканов, в частности, при использовании для производства бензинов нафтеновых газоконденсатов и нефтей, как показано в работе[2].

Анализ результатов газохроматографического исследования свидетельствует, что основным отличием прямогонных бензинов процесса дистилляции (группа Д) от прямогонных бензинов процесса ректификации (группа Р) является относительно высокое содержание высококипящих н-алканов (в дальнейшем н-алканы будут именоваться по количеству углеродных атомов в молекуле). В образцах группы Д наблюдается относительно плавное снижение концентрации н-алканов от С10 и выше, обнаружены н-алканы до С17. Н-алканы выше С17 не определяли (применяемые технические условия хроматографирования позволяют определять н-алканы до С17). В образцах группы Р в интервале времен выхода наиболее тяжелых н-алканов, а именно: С10, С11, С12, С13, С14 наблюдается резкое снижение их концентрации. Содержание следующих н-алканов (С15 и др.) чрезвычайно низкое, зачастую наблюдается их отсутствие (в пределах чувствительности метода).

Исследование товарных бензинов заводского производства показало подобный группе Р характер распределения н-алканов, однако в области выхода тяжелых н-алканов находятся многочисленные пики углеводородов различных классов с интенсивностью выше, чем у соответствующих им по времени удерживания н-алканов. Природа таких пиков связана, вероятно, с компаундированием при производстве товарных бензинов компонентов

[1] См.: *Кульджаев Б. А.* Газоконденсаты / Б. А. Кульджаев, С. Р. Сергиенко. — Ашхабад : ЫЛЫМ, 1979.

[2] См.: Chemical classification of naphthenic condensates and oils / [I. M. Sokolova, N. N. Abryutina, V. G. Punanov, Al. A. Petrov] // Org. Geochem. — 1992. — Vol. 19. — № 1–3. — P. 1–11.

различных технологических процессов – риформинга, каталитического крекинга, изомеризации, алкилирования.

Примеры, иллюстрирующие характер распределения н-алканов в различных образцах бензина, приведены на рис. 1–3.

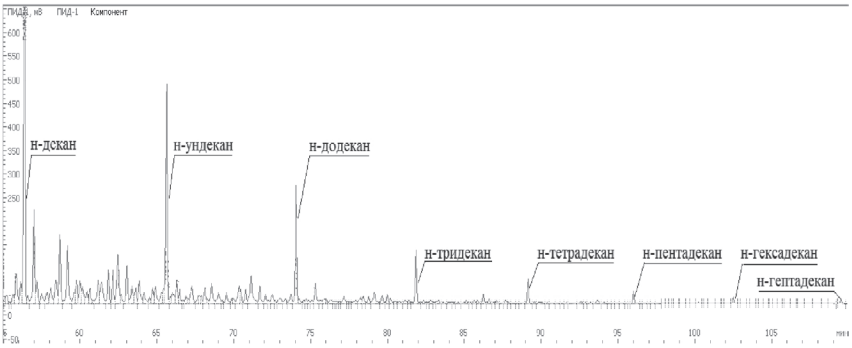

Рис. 1. Фрагмент хроматограммы образца прямогонного газоконденсатного бензина дистиллятного способа производства

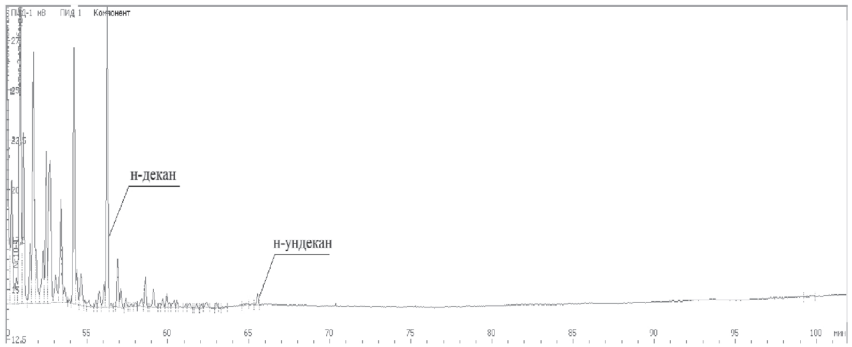

Рис. 2. Фрагмент хроматограммы образца прямогонного газоконденсатного бензина ректификационного способа производства с явно выраженной температурной границей отбора

Исследование показало, что взаимосвязь между образцами бензинов каждой группы, позволяющая выполнить роль дифференцирующего признака, может заключаться в соотношениях концентраций н-алканов в образце бензина с учетом их распределения в пределах групп Д и Р.

Для проверки такого предположения были рассчитаны отношения между концентрациями соседних в гомологическом ряду н-алканов от С6 до С14 (отношение содержания н-алкана с меньшей молекулярной мас-

сой к содержанию н-алкана с большей молекулярной массой). Результаты расчета показали, что для группы Р некоторые такие отношения имели значительно боìльшие значения, чем для группы Д. Отметим, что в этой работе применялись значения массовых концентраций компонентов, что, однако, не препятствует использованию значений концентраций, выраженных в других единицах, например, в процентах площади пика. Такое возможно благодаря относительно близкой чувствительности пламенно-ионизационного детектора к углеводородам одного гомологического ряда.

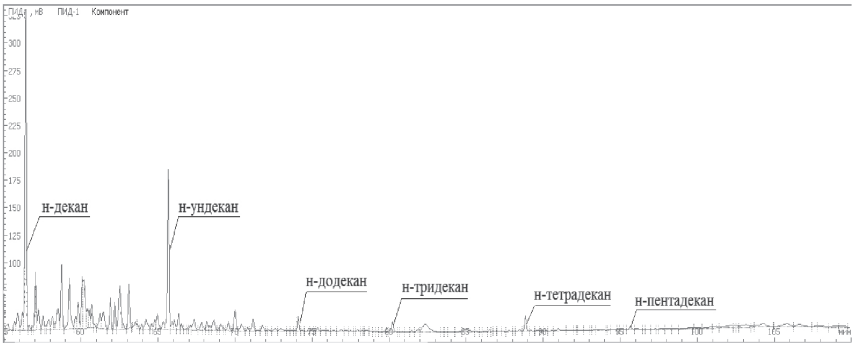

Рис. 3. Фрагмент хроматограммы образца товарного бензина марки А-76

Чтобы определить значимость полученных значений для классификации групп Д и Р и дифференциации их между собой, был проведен их кластерный анализ.

Кластерный анализ[1] является одним из часто используемых подходов к вопросу о классификации объектов благодаря значительному количеству алгоритмов, реализованных в нем, и наглядности полученных результатов. Исследуемые объекты объединены в виде дендрограммы в группы – кластеры, состоящие из наиболее близких друг к другу объектов. Алгоритмы кластеризации, применяющиеся в настоящем исследовании, заключаются в вычислении различными способами расстояний между исследуемыми объектами. Одно из наиболее общих типов расстояний – Евклидово расстояние – использует принцип расчета расстояний в многомерном пространстве и вычисляется по формуле $d(i,k) = \left(\sum_{j=1}^{n} \left(x_{i,j} - x_{k,j}\right)^2\right)^{0.5}$, где *d(i, k)* – расстояние между точками *i* и *k*. Объединение в кластер осуществляется различными способами, одним из часто используемых является метод полной связи – расстояние между кластерами определяется расстоянием между любыми двумя объектами в различных кластерах.

[1] См.: *Шуметов В. Г.* Кластерный анализ: подход с применением ЭВМ / В. Г. Шуметов, Л. В. Шуметова. — Орел : ОрелГТУ, 2000. — 118 с.

Результаты кластеризации показали надежное отнесение бензинов группы Д в один кластер. Бензины группы Р не были объединены в один кластер, однако смешения их с кластером группы Д не произошло. Наблюдалось поочередное присоединение кластеров, в состав которых входили бензины группы Р, к кластеру бензинов группы Д на расстояниях, превышающих расстояния между объектами внутри кластера для группы Д.

Пример результатов кластеризации бензинов групп Д и Р приведен на рис. 4.

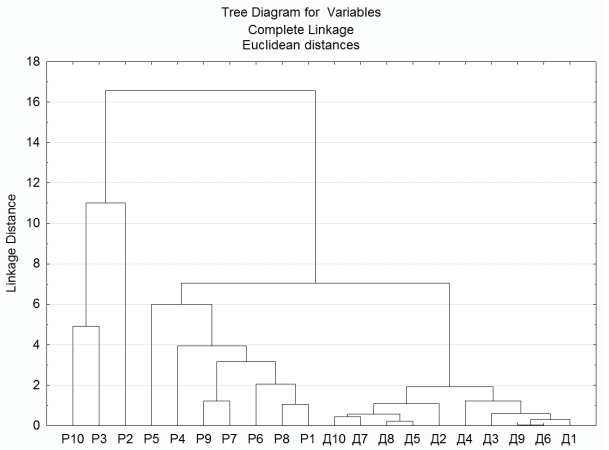

Рис. 4. Результаты кластеризации групп Д и Р методом полной связи

Также был проведен кластерный анализ результатов расчета для бензинов групп Д и Р совместно с результатами расчета для товарных бензинов с целью установить применимость предложенных параметров классификации для смесевых бензинов, содержащих прямогонный бензин ректификации как один из компонентов. Исследование показало возможность применения параметров отношения содержаний н-алканов как дифференцирующего критерия для установления прямогонного бензина ректификации в составе товарных (смесевых) бензинов. Пример результатов кластеризации бензинов групп Д и Р, а также товарных бензинов показан на рис. 5.

Учитывая тот факт, что использование на практике метода кластерного анализа не всегда удобно и влечет за собой некоторые затруднения, такие как применение специальных программ для обработки больших массивов, а также базы данных значительных объемов, целесообразно использовать определенные численные интервалы отношений н-алканов для дифференциации бензинов групп Д и Р. Исследования показали, что наибольшее различие достигается при совместном применении в расчете отношений

н-алканов с различием в три и более углеродных атомов. В табл. 1 показаны интервалы отношений различных н-алканов между собой для групп Д и Р, а также товарных бензинов.

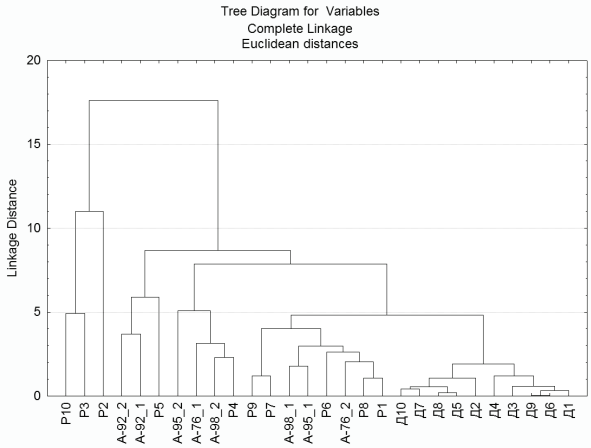

Рис. 5. Результаты кластеризации групп Д и Р совместно с товарными бензинами методом полной связи

Таблица 1

Отношения различных н-алканов между собой для разных групп бензинов

Отношение н-алканов (min - max)	Группы бензинов		
	Д	Р	Товарные
C7/C12	3-20	35-880	21-2000
C7/C13	5-44	97-4400	45-4598
C7/C14	11-91	269-24444	127-16667
C8/C12	3-16	31-780	18-460
C8/C13	5-36	87-3900	38-1023
C8/C14	12-74	167-21667	70-3708
C9/C12	3-10	18-440	5-150
C9/C13	5-24	51-2200	11-300
C9/C14	10-49	100-12222	18-1154
C10/C13	3-14	26-540	5-57
C10/C14	5-30	63-300	7-259

Из значений, представленных в табл. 1, заметно, что бензины группы Р значительно отличаются от бензинов группы Д по отношению н-алканов. Товарные же бензины не имеют такой четкой границы раздела минимального отношения н-алканов с максимальным отношением н-алканов для бензинов группы Д, причем в некоторых случаях отличаются значениями ниже, чем для бензинов группы Д. Однако диапазон полученных значений для товарных бензинов широк и для каждого отношения имеет относительно высокие значения, что позволяет дифференцировать такой бензин от дистиллятного.

Для уточнения дифференциации бензина ректификации в составе товарного бензина от дистиллятного может служить состав тяжелых н-алканов, а именно от С9 до С17. Диапазоны распределения таких углеводородов в исследованных образцах бензинов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Содержание тяжелых н-алканов в составе бензинов

Содержание н-алканов (min - max)	Группы бензинов		
	Д	Р	Товарные
С9	2-5,1	0,75-3,5	0,16-0,76
С10	1,3-3,8	0,18-2,0	0,046-0,32
С11	0,61-2,5	0,037-0,65	0,008-0,12
С12	0,22-1,7	0,005-0,18	0,002-0,042
С13	0,097-1,0	0,001-0,066	0,00087-0,022
С14	0,092-0,56	0,00018-0,015	0,00024-0,0093
С15	0,021-0,28	0-0,0041	0-0,0084
С16	0,009-0,22	0-0,0010	0-0,0012
С17	0,0040-0,12	0-0,0004	0-0,00035

Полученные результаты свидетельствуют о явном различии в составе между бензинами дистиллятного и ректификационного способов производства, а также товарными бензинами. Различие в содержании ряда высококипящих н-алканов достигает 8–10 и более раз.

Наличие незначительных количеств тяжелых н-алканов в товарных бензинах можно объяснить компаундной схемой производства последних. В компонентах, которые добавляют при такой схеме, присутствуют продукты термических и термокаталитических процессов, а также остатки первоначального нефтепродукта. Как следствие, в таких компонентах в незначительных количествах могут содержаться тяжелые н-алканы.

Изложенное позволяет сделать такие выводы.

1. Прямогонные бензины, полученные методом дистилляции, существенно отличаются по своему компонентному составу от бензинов, полученных путем ректификации, а также от товарных автомобильных бензинов. Такие отличия заключаются в более значительном уменьшении содержания тяжелых н-алканов по сравнению с предыдущими в гомологическом ряду, а также в меньшем абсолютном содержании таких н-алканов для ректификационных и товарных бензинов в отличие от дистиллятных.

2. Одним из отличительных признаков бензинов дистиллятного способа производства является более низкое соотношение концентраций н-алканов, отличающихся количеством углеродных атомов на три и более, чем у бензинов ректификационного способа производства. Товарные бензины в одних случаях значительно отличаются от бензинов дистиллятного способа производства по указанному параметру, а в других – не имеют существенного отличия.

3. В некоторых случаях, учитывая значительные различия значений отношений н-алканов дистиллятных и товарных бензинов, такой параметр может использоваться для дифференциации прямогонного бензина в составе последнего только при значительном отличии от максимальных значений для бензина дистиллятного способа производства.

4. Другим отличительным признаком бензинов дистиллятного способа производства является значительно более высокое по сравнению с бензинами ректификационного способа производства и товарных бензинов содержание н-алканов от н-нонана (С9) до н-гептадекана (С17), а особенно н-алканов от н-ундекана (С11) до н-гептадекана (С17). Однако необходимо учитывать, что этот признак, основывающийся на абсолютных значениях состава, в отличие от отношения н-алканов между собой, зависит от температурных диапазонов отбора бензиновой фракции и может существенно изменяться в пределах одного сырья при изменении температурного режима процессов дистилляции или ректификации.

5. При газохроматографическом определении пиков тяжелых н-алканов в случае отсутствия масс-селективного детектора необходимо проявлять особую тщательность при идентификации н-алканов, учитывая существенное количество пиков, выходящих в области идентифицируемых углеводородов, особенно для товарных бензинов, содержащих значительное количество тяжелых компонентов в виде микропримесей. Следует также обращать особое внимание на правильную разметку пиков – заданный порог чувствительности в программе, производящей хроматографические расчеты, может находиться ниже требуемого, и пик останется неразмеченным. Положение базовой линии при автоматической разметке пиков может изменять свое положение, что приведет к завышению (или занижению) результатов расчета площади (высоты) пика и соответственно концентрации компонента.