

УДК 543.552.054.1+665.735.2

МЕТОД МУЛЬТИСЕНСОРНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ В ИДЕНТИФИКАЦИИ КЕРОСИНОВ ДЛЯ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

© 2017 г. В. П. Луковцев^{1,*}, А. Н. Доронин¹, В. А. Семенова¹, Н. В. Луковцева¹,
К. В. Шаталов², И. М. Никитин²

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

²25 Государственный научно-исследовательский институт химмотологии Министерства обороны России, Москва

*E-mail: eL-02@mail.ru

Поступила в редакцию 17.05.2016 г.

Исследована возможность применения метода мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии для идентификации топлив реактивных двигателей. Показано, что этот метод позволяет дифференцировать керосиновые фракции, полученные с использованием различных технологических процессов нефтепереработки.

Ключевые слова: топливо для реактивных двигателей, керосиновая фракция, прямая перегонка нефти, гидропереработка нефти, мультисенсорная инверсионная вольтамперометрия.

DOI: 10.7868/S0028242117010087

Основные топлива для реактивных двигателей (РД), применяемые в отечественной авиационной технике, — топлива марок ТС-1 и РТ по ГОСТ 10227-86. За последние 10–15 лет расширение состава нефтяного сырья и развитие технологий переработки нефти повлекли за собой существенное изменение компонентного состава топлив обеих марок. Наряду с выпуском традиционных однокомпонентных топлив ТС-1 на основе керосиновых фракций, получаемых прямой перегонкой нефти, растет выпуск смесевых топлив этой марки, в которых кроме прямогонной фракции используются керосиновые фракции, получаемые в процессе гидропереработки (гидроочистка и гидродемеркаптаназация прямогонных фракций, гидрокрекинг вакуумных газойлей). Содержание этих фракций в смесевых топливах ТС-1 может изменяться от 50 до 95%. Как правило, такие топлива нуждаются во введении в них антиокислительной и противоизносной присадок. В последние три года некоторые нефтеперерабатывающие предприятия стали переходить на производство однокомпонентных топлив марки ТС-1 на основе гидроочищенных керосиновых фракций и керосиновых фракций гидрокрекинга. В топливах марки РТ, которые ранее вырабатывались на основе прямогонных керосиновых фракций, облагороженных гидроочисткой, также используются керосиновые фракции, вырабатываемые с использованием процесса гидрокрекинга. В дальнейшем эти тенденции будут усиливаться.

При контроле качества топлив для РД могут быть востребованы процедуры идентификации их компонентного состава, включая контроль содержания в них соответствующих присадок. Подобные процедуры на основе методов ИК-спектроскопии применяются при проведении приемочных испытаний с целью допуска модернизированных образцов топлив к применению в авиационной технике. Однако, информативность этих методов в отношении идентификации компонентного состава топлив для реактивных двигателей невысока.

В исследованиях, посвященных проблемам контроля горюче-смазочных материалов, рассматривается возможность использования методов вольтамперометрии [1]. Аналитическую информацию этими методами получают на основе изучения зависимости силы тока от потенциала индикаторного электрода погруженного в анализируемый раствор, на котором протекает электрохимическая реакция. Форма этой зависимости (вольтамперограмма) определяется поляризационными процессами на индикаторном электроде. Она содержит информацию о качественном и количественном составе анализируемого раствора. Вольтамперометрические методы отличаются простотой процедур проведения анализа и обладают высокими метрологическими характеристиками. В измерениях используется небольшое количество анализируемого образца (порядка 1 см³), а также относительно простое и малогабаритное оборудование с низким энергопотреблением [1].

Таблица 1. Образцы керосинов и их физико-химические показатели, характеризующие содержание серы и групповой состав

№ п/п	Наименование образца, предприятие-изготовитель	Массовая доля общей серы, %	Массовая доля меркаптановой серы, %	Массовая доля ароматических углеводородов, %
1	Прямогонная фракция ЗАО "РНПК" (Рязанский НПЗ)	0.32	0.0147	15.6
2	Прямогонная фракция ОАО "Славнефть-ЯНОС" (Ярославский НПЗ)	0.14	0.014	16.5
3	Прямогонная фракция ОАО "ННК-Хабаровский НПЗ"	0.03	0.0024	16.2
4	Прямогонная фракция после демеркаптанализации ОАО "Славнефть-ЯНОС" (Ярославский НПЗ)	0.14	0.0025	16.5
5	Прямогонная фракция после гидроочистки ЗАО "РНПК" (Рязанский НПЗ)	0.058	0.0006	15.6
6	Фракция гидрокрекинга вакуумных газойлей ОАО "Славнефть-ЯНОС" (Ярославский НПЗ)	0.015	0.001	20.7
7	Фракция гидрокрекинга вакуумных газойлей ОАО "ТАНЕКО" (Нижекамский НПЗ)	0.0002	0.0002	4.5

В Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН предложен новый электрохимический метод обнаружения и идентификации органических веществ различных классов — мультисенсорная инверсионная вольтамперометрия [2]. В этом методе роль множества сенсоров выполняют катионы металлов, содержащиеся в растворе электролита (тест-система). В присутствии органических веществ электрохимическая активность ионов металлов меняется за счет образования комплексных соединений с их участием, это изменение регистрируется на индикаторном электроде методом инверсионной вольтамперометрии. Требуемая для идентификации совокупность параметров получается с помощью одного электрода в процессе снятия инверсионной вольтамперограммы. Отклик тест-системы на различные вещества может быть представлен в виде многомерных образов, характеризующих реакцию каждого из металлов на анализируемое вещество, что и позволяет проводить его идентификацию. При этом достоверность идентификации определяется размерностью отклика [3].

Представляемая работа посвящена исследованию возможности применения метода мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии для идентификации керосинов с различным компонентным составом, используемых в авиации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали тест-систему, состоящую из 40%-го водного раствора диметилформамида с 0.1 М хлористым калием, в котором находились цинк, кобальт и ртуть в концентрациях 2.5×10^{-4} М. Пробы испытуемых образцов керосина смешивали с раствором тест-системы в со-

отношении 30 : 1. Смесь интенсивно перемешивали 5 мин, полученный раствор объемом 50 мкл наносили на индикаторный электрод и проводили измерения. Металлы электроосадились на индикаторном электроде из раствора тест-системы при потенциале накопления $\varphi_{\text{н}} = -1.75$ В (относительно хлорсеребряного электрода) в течение 1 мин. Вольтамперограммы растворения осажденных металлов регистрировали при развертке потенциала в анодную сторону от -1.55 до $+0.3$ В со скоростью 1 В/с. Измерения проводили с помощью потенциостата ЭЛ-02 (разработка ИФХЭ РАН).

Влияние испытуемых образцов топлива на токи растворения металлов тест-системы определяли по их сравнению с токами фона. Количественную оценку наблюдаемых изменений токов проводили по разности интегралов (ΔI) токов вольтамперограмм тест-системы до и после введения в нее испытуемого образца, характеризующей суммарное изменение токов растворения металлов тест-системы. Этот показатель прост в определении, хотя по информативности уступает многомерным показателям (например, на основе Евклидовых расстояний); его применение в данной работе оправдано ограниченным количеством испытуемых образцов.

Были изучены образцы керосиновых фракций, применяемых в качестве сырья, основы или компонентов товарных топлив для реактивных двигателей марок ТС-1 и РТ, выпускаемых отечественными нефтеперерабатывающими предприятиями (табл. 1).

Образец № 1 служит сырьем для получения гидроочищенной керосиновой фракции (образец № 5), которая является основным компонентом смесового топлива марки ТС-1 производства Рязанского НПЗ, а также используется в качестве

второго компонента при получении этого же топлива. Образец № 2 служит сырьем для процесса гидродемеркаптанализации, применяемого для его селективной очистки от меркаптановых соединений серы, содержание которых в топливах наиболее жестко ограничивается. При этом содержание общей серы в получаемом продукте практически не меняется. Демеркаптанализованная фракция (образец № 4) вместе с керосиновой фракцией, получаемой гидрокрекингом вакуумных газойлей (образец № 6), используются в качестве компонентов смесового топлива ТС-1 производства Ярославского НПЗ. Образец № 3 служит основой однокомпонентного (прямогонного) топлива ТС-1 производства Хабаровского НПЗ. Сырьем для получения образцов № 1–3 используются смеси нефтей, добываемых на месторождениях различных нефтеносных провинций России.

Образец № 7 служит основой топлив ТС-1 и РТ производства Нижнекамского НПЗ. Образцы керосиновых фракций гидрокрекинга № 6 и № 7 вырабатываются по технологиям разных лицензиаров и существенно отличаются друг от друга по своему групповому углеводородному составу.

Таким образом, изученные в работе образцы представлены керосиновыми фракциями технологических процессов, которые в настоящее время используются при производстве отечественных топлив для реактивных двигателей.

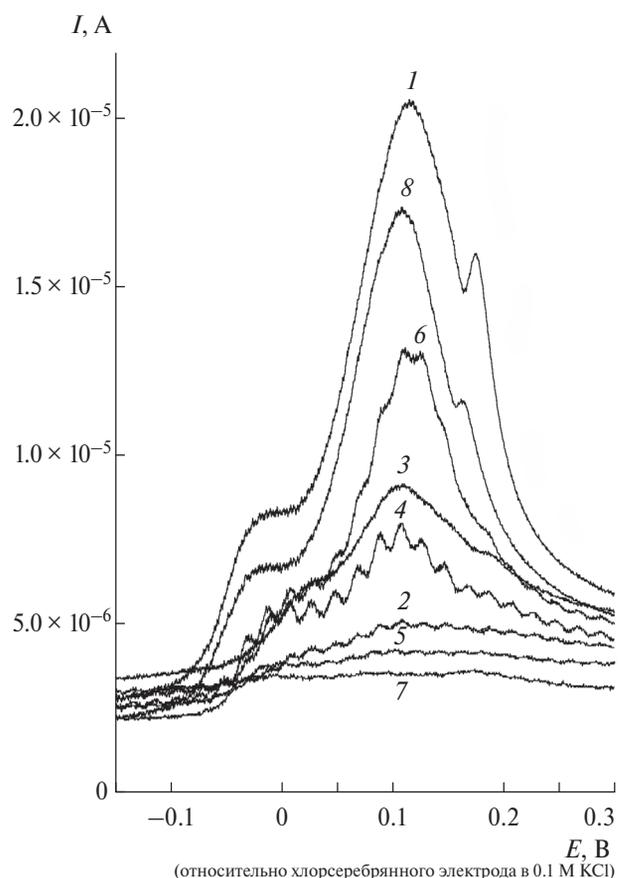
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние образцов керосина на вольтамперограммы тест-системы показано на рисунке. Для всех образцов имеет место уменьшение токов в разной степени растворения металлов. Характер влияния на токи растворения для испытанных образцов индивидуален. Наиболее сильное уменьшение токов растворения металлов тест-системы наблюдается у образцов №№ 1–4 и 6, существенно меньшее влияние на токи растворения образцы №№ 5 и 7.

Результаты количественной оценки изменения вольтамперограммы тест-системы при введении в нее образцов керосинов по показателю ΔI , определенному в интервале потенциалов -0.15 – 0.3 В приведены в табл. 2. Относительная ошибка измерений составляла $\pm 5\%$.

Из табл. 2 следует, что при значениях разности интегралов менее 2.7 метод мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии позволяет вполне отчетливо дифференцировать керосины разных производителей. При больших значениях разности интегралов токов предложенный метод не дает достаточно достоверных результатов.

Характер проведенных исследований не позволяет дать обоснованное объяснение особенностям влияния различных керосиновых фракций на результаты их вольтамперометрического исследования. Можно предположить, что это влияние связано с вовлечением ионов металлов в мицеллярные



Влияние образцов керосина на инверсионные вольтамперограммы тест-системы: 1 – до введения образцов; керосиновые фракции: образец № 1 – 2; образец № 2 – 3; образец № 3 – 4; образец № 4 – 5; образец № 5 – 6; образец № 6 – 7; образец № 7 – 8.

структуры, присутствующие в углеводородных средах нефтяного происхождения, за счет ион-дипольного взаимодействия между ионами и полярными группами мицелл, что приводит к снижению их электрохимической активности. Образование мицеллярных структур в нефтепродуктах происходит в основном с участием гетероатомных соединений, обладающих полярностью. Наличие таких соединений в нефтепродуктах определяется природой нефтяного сырья, из которого они вырабатываются и особенностями технологического процесса, применяемого для его переработки. Например, в нефтепродуктах, полученных с использованием процессов гидропереработки, содержание мицеллярных структур и их размеры на 1–2 порядка меньше по

Таблица 2. Разность интегралов токов вольтамперограмм тест-системы (ΔI) до и после введения образцов керосинов

№ образца	1	2	3	4	5	6	7
$\Delta I \times 10^{-6}, \text{A} \cdot \text{В}$	2.53	1.74	2.12	2.74	1.51	2.97	0.82

сравнению с продуктами первичной нефтепереработки нефти [4]. Эти факторы являются причиной разнообразия размеров, формы и структуры мицелл и их содержания в том или ином нефтепродукте, что, в свою очередь, предопределяет специфику их влияния на электрохимическую активность металлов.

Таким образом, в работе показано, что новый электрохимический метод мультисенсорной инверсионной вольтамперометрии позволяет проводить идентификацию керосиновых фракций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Абдуллин И.Ф., Турова Е.Н., Парисакова Ю.В., Будников Г.К., Гоголашвили Э.Л.* // ЖАХ. 2002. Т. 57. № 3. С. 296.
2. *Андреев В.Н., Ганишин В.М., Доронин А.Н., Луковцев В.П., Луковцева Н.В., Семенова В.А., Скоблилов Е.Ю., Цивадзе А.Ю., Чернов А.И.* // Пат. РФ 2375705 // Б.И. 2009. № 34. 11 с.
3. *Колесниченко И.И., Ключев А.Л., Ганишин В.М., Кантаржи Е.П., Доронин А.Н., Луковцев В.П., Андреев В.Н., Емец В.В., Семенова В.А.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 4. С. 440.
4. *Лихтерова Н.М., Агаянц И.М.* // Наука и технология углеводов. 2000. № 4. С. 24.