

DOI: <https://doi.org/10.33994/kndise.2022.67.40>
УДК 343.98

Олег Альбертович Сич
кандидат хімічних наук,
головний судовий експерт
відділу досліджень матеріалів, речовин та виробів
лабораторії криміналістичних видів досліджень

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8100-4999>
E-mail: o.sych@kndise.gov.ua

Андрій Юрійович Корнієнко
головний судовий експерт
відділу досліджень матеріалів, речовин та виробів
лабораторії криміналістичних видів досліджень

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5951-6632>
E-mail: andkornienko@gmail.com

Надія Володимирівна Євтушенко
старший судовий експерт
відділу досліджень матеріалів, речовин та виробів
лабораторії криміналістичних видів досліджень

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5575-5051>
E-mail: Nadegda.astra80@gmail.com

*Київський науково-дослідний інститут судових експертиз
Міністерства юстиції України*

КРИМІНАЛІСТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКСИГЕНАТІВ В АВТОМОБІЛЬНИХ БЕНЗИНАХ

Розглянуті особливості криміналістичного дослідження складу оксигенатів, які використовуються при виготовленні автомобільних бензинів. Для виготовлення сумішевих автомобільних бензинів використовують низькооктанову основу, в яку додають високооктанові компоненти. В якості високооктанових компонентів автомобільних бензинів в багатьох випадках використовують оксигенати (кисневімісні сполуки). До оксигенатів відносяться нижчі спирти та етери. В якості низькооктанової бензинової основи сумішевих автомобільних бензинів часто використовують прямогонний бензин і бензин газовий стабільний. У статті розглянуті результати дослідження перерахованих компонентів автомобільних бензинів методом газорідної хроматографії.

Ключові слова: сумішеві бензини, альтернативні бензини, оксигенати, нижчі спирти, етери, біоетанол, компонент моторного палива альтернативний.

Постановка проблеми. Оксигенати (кисневмісні сполуки) – загальна назва нижчих спиртів і простих ефірів (етерів), які застосовуються в якості високооктанових компонентів моторних палив. Їх виробляють з альтернативної традиційним нафтовим паливам сировини: метанолу, етанолу, фракцій бутиленів і аміленів, одержуваних з вугілля, газу, рослинних продуктів та важких нафтових залишків. Використання кисневмісних добавок до бензину розширює ресурси палив і часто дозволяє підвищити їх якість [1]. Оксигенати, які зазвичай використовуються: спирти (метанол (MeOH), етанол (EtOH); ізопропіловий спирт (IPA); n-бутанол (BuOH)) або етери (метил трет-бутиловий етер (MTBE); трет-амілметиловий етер (TAME); трет-гексилметиловий етер (TEMA); етил трет-бутиловий етер (ETBE); трет-аміл етиловий етер (TAEE) та діізопропіловий етер (DIPE) [2].

Відповідно до Закону України про альтернативні види палива [3], високооктанові кисневмісні домішки (ВКД) розглядаються як альтернатива нафтовим компонентам моторних палив. Використання ВКД дозволить знизити залежність України від імпорتنих нафтопродуктів та покращити експлуатаційні характеристики палив зі зниженням рівня шкідливих викидів у відпрацьованих газах.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Відповідно до загальноприйнятої технології [4] товарні автомобільні бензини отримують змішуванням компонентів, які отримують в результаті первинних або вторинних процесів нафтопереробки та присадок: зокрема алкіл бензину, бензину каталітичного крекінгу, бензину каталітичного риформінгу (риформату), бензину прямогонного, ізомерізату, газового бензину стабільного та кисневмісних сполук. Відповідно до ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови» [5] в бензинах на нафтовій основі допускається наступний об'ємний вміст оксигенатів (кисневмісних сполук): метанолу до 3 %; етанолу до 10 %; ізопропілового спирту до 12 %; ізобутилового спирту до 15 %; третбутилового спирту до 15 % та етерів (C₅ і вище) до 15 %. В альтернативних бензинах за ДСТУ 8696:2016 «Паливо альтернативне для бензинових двигунів. Технічні умови» [6] допускається наступний об'ємний вміст одноатомних спиртів (етилового та спиртів C₃ і вище) від 10 до 50 % та етерів до 15 %.

В табл. 1 наведені основні фізико-хімічні показники базового бензину та оксигенатів, які використовують для покращення експлуатаційних характеристик базового бензину.

Перелічені компоненти змішують в певних пропорціях для отримання товарного автомобільного бензину конкретної марки [4]. Пропорції компонентів залежать від їх фізико – хімічних властивостей, головною з яких є октанове число або октановий індекс компонентів (октановий індекс це

середнє арифметичне між октановим числом за моторним методом (ОЧМ) та октановим числом за дослідницьким методом (ОЧД).

Таблиця 1

Показник	Базовий бензин	MeOH	EtOH	IPA	ізо BuOH	МТБЕ	ЕТБЕ
Густина при 20°C, кг/м ³	710-770	792	794	780	802	740,5	736,4
Температура кипіння, °C	35-205	64,5	78,4	82,4	100	55,2	72,8
Температура застигання, °C	< -60	-93,9	-114,6	-89,5	-108	-108,6	-94
Розчинність у воді, %	–	∞	∞	∞	22,5	4,6	1,2
ОЧД/ОЧМ	85-98/ 72-85	111/94	108/92	97/86	117/95	110/10 2	118/105
Теплота згоряння, МДж/кг	42,5	22,3	26,9	33,3	26,8	38,2	23,5

Примітка: ОЧД – октанове число за дослідницьким методом;
ОЧМ – октанове число за моторним методом.

Мета дослідження. Мета даної роботи полягає в дослідженні основних оксигенатів, які використовуються для виготовлення та фальсифікації автомобільних бензинів за сумішевою технологією.

Викладення основного матеріалу. *Основні результати дослідження.* Нижче будуть розглянуті особливості виробництва, хімічного складу та фізико-хімічних властивостей основних оксигенатів які використовуються при виробництві сумішевих автомобільних бензинів.

Нижчі спирти: Метанол (MeOH)

Відповідно даних довідкової літератури [7] метанол (метиловий спирт, карбінол, деревний спирт), формула CH_3OH – найпростіший одноатомний спирт. За нормальних умов метанол – це прозора, безбарвна, легкозаймиста і летка рідина зі слабким спиртовим запахом. Метиловий спирт – отруйна речовина, що діє на нервову і судинну системи людини. Метиловий спирт тепер добувають синтетичним способом з монооксиду вуглецю і водню при температурі 300-400°C і тиску 300-500 атм у присутності каталізатора – суміші оксидів хрому, цинку та ін. Сировиною для синтезу метанолу служить водяний газ ($\text{CO} + \text{H}_2$), збагачений воднем. Основні фізико-хімічні характеристики метанолу наведено в табл. 1.

Для встановлення видової приналежності метанолу та інших оксигенатів необхідно використовувати метод газорідинної хроматографії (ГРХ), що надає можливість встановлювати відсотковий вміст компонентів у досліджуваних зразках оксигенатів. Нижче будуть наведені результати газохроматографічного дослідження основних оксигенатів сумішевих автомобільних бензинів, які досліджувались у Київському НДІСЕ.

Досліджувані зразки оксигенатів сумішевих автомобільних бензинів були прохроматографовані за наступних умов:

- капілярна колонка HP FFAP I = 50m, d = 0.32mm, товщина фази – 0.52µm;
- газ-носії – азот, витрата його 40 мл за хвилину;
- температура інжектора – 210°C;
- температура детектора – 220°C;
- температура термостату: 50°C (ізотерма – 10 хв.), 130°C (ізотерма – 2 хв.), 210°C (ізотерма);
- кількість проби: 1,0 мкл.

На рис.1 наведено хроматограму зразка технічного метанолу за ДСТУ 3057-95 (ГОСТ 2222-95) «Метанол технічний. Технічні умови».

Відсотковий вміст основних компонентів досліджуваного зразка технічного метанолу наведено у табл. 2.

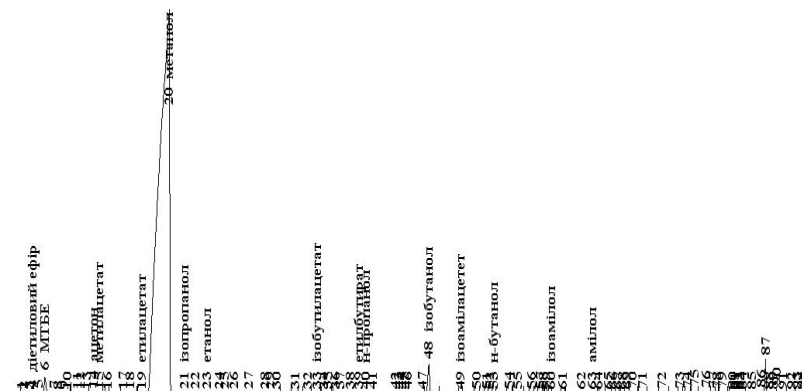


Рис. 1

Таблиця 2

Компонент	Група	Концентрація, %
Метанол	Нижчі спирти	96.1
Етанол	Нижчі спирти	0.034
ізопропанол	Вищі спирти	0.025
ізобутанол	Вищі спирти	1.25
n-бутанол	Вищі спирти	0.069
Ацетон	кетони	0.059
діетиловий етер	етери	0.001
МТБЕ	етери	0.697

За результатами дослідження метанолу технічного методом ГРХ було встановлено, що основним компонентом метанолу технічного є метанол (96,1 %). Відповідно ДСТУ 3057-95 у технічному метанолі вміст води не повинен перевищувати 0,08 % і за своїм складом метанол технічний може використовуватись при виготовленні автомобільних бензинів.

Етанол (EtOH)

Відповідно даних довідкової літератури [8] етанол (етилловий спирт, винний спирт) – органічна сполука, представник ряду одноатомних спиртів складу C_2H_5OH (скорочено EtOH). За звичайних умов є безбарвною, легкозаймистою рідиною. Виробництво етилового спирту можливо декількома способами: мікробіологічними (біохімічним, шляхом спиртобродіння, зброджування цукрів дріжджами), гідролізієм, синтетичним та гідратацією етилену. Джерелами при першому способі виступають відновлювані рослини сировинні компоненти, в структурі яких міститься багато вуглеводів. Основним способом виробництва етанолу в Україні є спосіб спиртобродіння біологічно відновлюваної сировини. Основні фізико-хімічні характеристики етанолу наведено в табл. 1.

При вмісті етанолу у 96 % утворюється азеотропна суміш і тому у звичайному процесі дистиляції із суміші вода-етанол можна отримати ректифікований етиловий спирт до 96,3 % [9]. Використання ректифікованого або технічного спирту з вмістом залишкової води до 4 % не дозволяє їх пряме використання для виготовлення автомобільних бензинів. При виготовленні автомобільних бензинів використовується зневоднений етиловий спирт. Видалення води із товарного 96 % етилового спирту здійснюється такими методами, як азеотропна перегонка або очистка молекулярними ситами, завдяки чому із суміші етанол 96 % – вода може бути отримано приблизно 99,5 % етанолу.

Для промислового виготовлення автомобільних бензинів використовуються зневоднені промислові продукти на основі етилового спирту такі як біоетанол, компонент моторного палива альтернативний універсальний (КМПУ) та інші. Нижче будуть розглянуті характеристики основних етаноловмісних продуктів для виготовлення автомобільних бензинів.

Біоетанол

Біоетанол виробляється за ДСТУ 7166:2010 «Біоетанол. Технічні умови». Відповідно до ДСТУ 7166:2010 біоетанол це спирт етиловий зневоднений, виготовлений з біомаси або зі спирту етилового-сирцю для використання як біопалива. Біоетанол призначено для виготовлення палива моторного сумішевого, добавок до палив на основі біоетанолу – біокомпонентів моторного палива, отриманих синтезом із застосуванням біоетанолу або змішуванням біоетанолу з органічними сполуками та паливом, одержаними з вуглеводневої сировини, в яких вміст біоетанолу відповідає вимогам нормативних документів та які належать до біопалива [10]. ДСТУ 7166:2010 регламентує наступні основні фізико-хімічні показники біоетанолу (табл. 3).

На рис. 2 наведено хроматограму зразка біоетанолу дослідженого у кримінальному провадженні в Київському НДІСЕ.

Таблиця 3

Назва показника	Характеристика і норма
1. Зовнішній вигляд та колір	Прозора безбарвна рідина або світло-жовтої забарви
2. Густина за температури (20) °С, кг/м ³	Від 787 до 792
3. Об'ємна частка води, %, не більше ніж	0,2
4. Об'ємна частка спирту етилового (органічних кисневмісних сполук), %, не менше ніж	97,8-98,3
5. Об'ємна частка метанолу, %, не більше ніж	1,0
6. Об'ємна частка циклогексану, %, не більше ніж	0,5
7. Масова концентрація вищих спиртів С ₃ – С ₅ , г/дм ³ , не більше ніж	12,0
8. Об'ємна частка бензину (вуглеводнів), %	Від 1,0 до 1,5
9. Масова частка сірки, мг/кг, не більше ніж	10,0

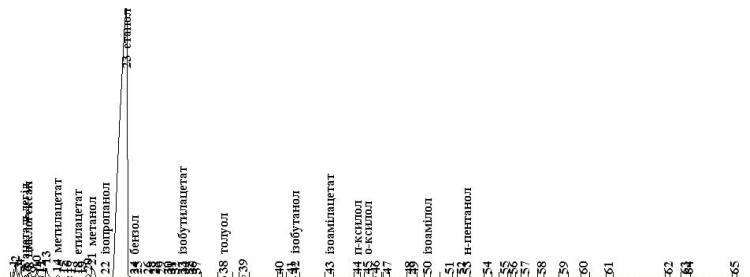


Рис. 2

Відсотковий вміст основних компонентів досліджуваного зразка біоетанолу наведено у табл. 4.

Таблиця 4

Назва показника	ДСТУ 7166:2010	Об'єкт № 1
1. Об'ємна частка етанолу (органічних кисневмісних сполук), %	97,8-98,3	98,1
2. Масова концентрація вищих спиртів, %, не більше	12	1,4
3. Об'ємна частка циклогексану, %, не більше ніж	0,5	0,2
4. Об'ємна частка метилового спирту, %, не більше	1,0	1,1
5. Об'ємна частка загального вмісту вуглеводневих добавок (бензину), %	1,0-1,5	1,2

Таким чином, досліджений зразок біоетанолу за складом та встановленими показниками відповідає вимогам ДСТУ 7166:2010 «Біоетанол. Технічні умови».

Компонент моторного палива альтернативний універсальний (КМПУ)

КМПУ виробляється за ТУ У 20.5-00372536-001:2013 «Компонент палива моторного альтернативного універсальний (КМПУ). Технічні умови». Відповідно до нормативної документації КМПУ призначений для виробництва альтернативних видів моторного палива для двигунів внутрішнього згоряння з іскровим запалюванням та бензину моторного сумішевого. КМПУ отримують шляхом біоферментативної переробки вуглеводмісної відновлюваної рослинної сировини [11]. Компонент палива моторний альтернативний універсальний – це спирт етиловий зневоджений з комплексом добавок (домішок), який використовується для виготовлення сумішевих автомобільних бензинів. За складом КМПУ подібний до біоетанолу, але відрізняється від нього наявністю ще одного високооктанового компонента – метил трет-бутилового етера (МТВЕ). На рис. 3 наведено хроматограма зразка компонента палива моторного альтернативного універсального, який досліджувався у кримінальному провадженні.

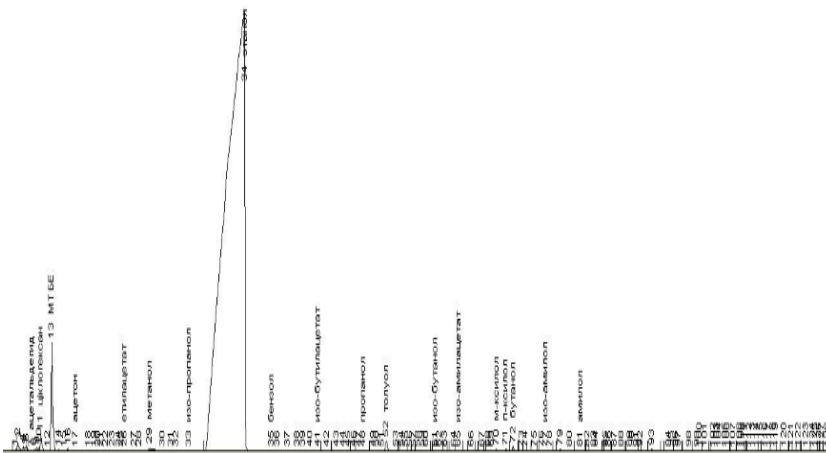


Рис. 3

Відсотковий вміст основних компонентів досліджуваного зразка КМПУ у порівнянні з вимогами нормативної документації наведено у табл. 5.

Таблиця 5

Назва показника	ТУ У 20.5-00372536-001:2013	Фактично одержані результати випробувань
1. Об'ємна частка денатуруючої добавки (бензину), %, не менше	1,0	1,9

Продовження табл. 5

2. Об'ємна частка оксигенату біологічного, %, не менше	97,5	97,8
3. Об'ємна частка води, %, не більше	0,2	0,2
4. Об'ємна частка МТБЕ, %, не менше	0,05	0,5
5. Об'ємна частка циклогексану, %, не більше	0,5	0,1

Таким чином, досліджений зразок КМПУ за складом та встановленими показниками відповідає вимогам ТУ У 20.5-00372536-001:2013 «Компонент палива моторного альтернативного універсальний (КМПУ). Технічні умови».

Нижчі спирти та промислова продукція на їх основі широко використовуються при виробництві сумішевих автомобільних бензинів. Основним недоліком бензиново-спиртових палив є їх фазова нестабільність, обумовлена наявністю в них навіть невеликих кількостей води і, як наслідок, обмеженою взаємною розчинністю компонентів. Уведенням у спиртові палива відповідних модифікаторів і стабілізаторів вдається подолати виникаючі труднощі [12]. Для забезпечення стабільності спиртовмісних бензинів при виробництві, зберіганні і використанні необхідно: запобігати потраплянню в них води; використовувати стабілізуючі добавки або співрозчинники, гомогенізуючу систему бензин–вода–спирт. Як стабілізатори бензино-спиртових сумішей пропонується використовувати: аліфатичні спирти C_3-C_{12} , прості і складні ефіри та їх металоорганічні похідні, кетони, аміни, ПАР, а також гліколи та їх ефіри, альдегіди, кетали, ацетали, алкілкарбонати, карбонові кислоти та суміші зазначених сполук [12].

Етери: метил трет-бутиловий етер (МТБЕ)

Метил-трет-бутиловий етер, формула $CH_3-O-C(CH_3)_3$ – продукт, який може бути отриманий у великих кількостях шляхом взаємодії ізобутилену з метанолом [13]. Основні фізико-хімічні характеристики метил-трет-бутилового етеру наведено в табл. 1.

Серед оксигенатів метил-трет-бутиловий ефір (МТБЕ) першим знайшов найбільш широке застосування завдяки кращим фізико-хімічним властивостям (табл. 1) в порівнянні зі спиртами. МТБЕ має октанове число за дослідним методом – 110, по моторному методу – 102.

Перевагою МТБЕ є хороша розчинність в бензині і при цьому він не вмивається з нього водою. На противагу деяким відомим антидетонаторам на основі елементоорганічних сполук МТБЕ не применшує фізичну і хімічну стабільність бензину, характеризується стабільними антидетонаційними властивостями при зберіганні і експлуатації. МТБЕ не виділяється з бензину при низьких температурах і не робить агресивні дії на металеві та неметалеві деталі двигуна і системи розподілу палива [14].

Хроматограма зневодненої суміші етилового спирту, МТБЕ та нафтових вуглеводів (бензину) наведена на рис. 3.

Товарні автомобільні бензини отримують змішуванням нафтових компонентів, високооктанових додатків та присадок. Перелічені компоненти змішують в певних пропорціях для отримання товарного автомобільного бензину конкретної марки. При виробництві палив необхідно дотримуватись технологічних умов виробництва автомобільних бензинів та відповідності компонентів вимогам, які регламентуються ДСТУ 7687:2015 «Бензини автомобільні Євро. Технічні умови» та ДСТУ 8696:2016 «Паливо альтернативне для бензинових двигунів. Технічні умови». В процесі виробництва бензинів необхідно контролювати детонаційну стійкість та інші експлуатаційні характеристики компонентів для змішування та утворюваної бензинової суміші. Зазначені процеси реалізуються в умовах легального виробництва автомобільних бензинів на сертифікованих підприємствах з нафтопереробки та виробництва автомобільних палив.

Основною характеристикою автомобільних бензинів, яка визначає їх експлуатаційні характеристики та відповідну товарну ціну, є детонаційна стійкість. Детонаційна стійкість товарних бензинів залежить від їх хімічного складу, який визначається умовами виробництва палива та вмістом компонентів в бензині, які здатні підвищувати октанове число.

Октанове число (ОЧ) для сумішевих бензинів розраховується за пропорційними формулами [15]:

$$\text{ОЧ}_{\text{сумішевого бензину}} = V_{\text{б}} \cdot \text{ОЧ}_{\text{основа бензину}} + V_{\text{д}} \cdot \text{ОЧ}_{\text{компонентів}}$$

де V – вміст бензину та компонентів, ОЧ – октанове число.

Наприклад, якщо до 8 часток (80 %) низькооктанового компоненту з октановим числом за моторним методом $\text{ОЧМ}=76$ додати 2 частки (20 %) високооктанового оксигенату (етанолу) з $\text{ОЧМ}=92$, октанове число суміші буде становити: $0,8 \cdot 76 + 0,2 \cdot 92 = 79,2$. Використання перелічених компонентів має обмеження, пов'язані з екологією (ароматичні вуглеводні) та сумісністю з матеріалами (спирти та ефіри).

Нижче будуть розглянуті окремі випадки криміналістичного дослідження складу фальсифікованих зразків автомобільних бензинів, які проводились у Київському НДІСЕ. В кустарних (напівпромислових) умовах для підвищення октанового числа бензинів в деяких випадках використовують оксигенати, які доступні та широко пропонуються на споживчому ринку. В якості високооктанових домішок можливо використовувати товарні біоетанол, КМПУ, МТБЕ, а також метанол технічний.

Дослідження зразків сумішевих бензинів методом ГРХ проводилось з метою визначення їх хімічного складу за ДСТУ 7686:2015 «Бензин. Визначення індивідуальних складників методом газової хроматографії високого ступеня роздільності на 100 – метрової капілярній колонці».

Зразки сумішевих бензинів були прохроматографовані за наступних умов:

– капілярна колонка DB-1, $l = 100\text{m}$, $d = 0,5\text{mm}$, товщина фази – 0,25 мкм;

– температура інжектора – 250°C;

– температура детектора (ПІД) – 300°C;

- газ носій – гелій;
- потік газу носія – програмований 24 мл/хв.;
- температура термостату: 30°C(15 хв) →50°C(1°C/min)→130°C(2°C/min) →270°C(4°C/min).
- об'єм проби – 0,5 мкл, автоінжектор, поділ потоку 1:200.

На рис. 4 наведено хроматограму бензинової суміші, яка досліджувалась у кримінальному провадженні, пов'язаному з незаконним виробництвом автомобільних палив.

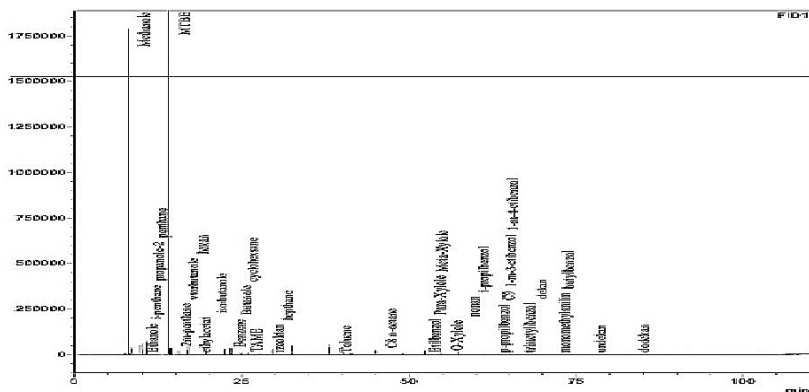


Рис. 4

Відсотковий вміст основних компонентів досліджуваного зразка бензинової суміші наведено у табл. 6.

Таблиця 6

Компонент	Група	Концентрація, %
Метанол	Оксигенати	23.11
MTBE	Оксигенати	57.97
н-пентан	Насичені вуглеводні	0.972
н-гексан	Насичені вуглеводні	0.971
Бензол	Ароматичні вуглеводні	0.72
Толуол	Ароматичні вуглеводні	0.001
Етилбензол	Ароматичні вуглеводні	0.047
м+п-ксилол	Ароматичні вуглеводні	0.234
о-ксилол	Ароматичні вуглеводні	0.223
Розрахунок по групах		
Група	Концентрація, %	
Оксигенати	82.363	
Ароматичні вуглеводні	1.376	
Неароматичні вуглеводні	16.261	

Відповідно до матеріалів кримінального провадження надана бензинова суміш розглядалась як товарний автомобільний бензин. Разом з тим за результатами газохроматографічного дослідження встановлено, що основними компонентами досліджуваного зразка сумішевого бензину є оксигенати – метанол (23,11 %) та МТБЕ (57,92 %) та за вмістом метанолу зразок бензину не відповідає вимогам ДСТУ 7687:2015 (не більше 3 % об.). За вмістом етерів (метил трет-бутиловий етер (МТБЕ) (не більше 15 % об.) зразок бензину також не відповідає вимогам ДСТУ 7687:2015. Загальний вміст високооктанових компонентів у дослідженій бензиновій суміші становив 82,36 % при цьому вміст низькооктанових компонентів, можливо бензину газового стабільного, становив 17,64 %. Виходячи з наведеного відсоткового вмісту компонентів сумішевого бензину при використанні середніх значень ОЧМ компонентів (метанолу ОЧМ=94, МТБЕ ОЧМ=102 та бензину газового стабільного ОЧМ=72) за вищенаведеною пропорційною розрахунковою формулою досліджувана бензинова суміш буде мати ОЧМ=93,24. Наведене значення октанового числа досліджуваної суміші перевищує октанове число товарних автомобільних бензинів за ДСТУ 7687:2015 (ОЧМ не менше 88).

З наведеного прикладу видно, що при змішуванні низькооктанової бензинової основи, наприклад бензину газового стабільного та оксигенатів (нижчі спирти, етери) без використання складного технологічного обладнання методом змішування можливо отримувати бензинову суміш з високою детонаційною стійкістю, яка за складом є сфальсифікованим автомобільним бензином.

Висновки. Виробництво автомобільних бензинів може здійснюватися за сумішевою технологією, яка не передбачає використання складного технологічного обладнання. При змішуванні у певних пропорціях низькооктанової бензинової основи, наприклад бензину газового стабільного та оксигенатів (нижчі спирти, етери), які мають відповідні експлуатаційні характеристики, можливо отримувати товарний бензин, який буде відповідати вимогам нормативної документації (ДСТУ) на автомобільні бензини.

Розглянута технологія також дозволяє при змішуванні в розрахованих пропорціях товарних бензинів А-92 (А-95) з оксигенатами та бензином газовим стабільним покращити експлуатаційні характеристики (детонаційну стійкість) отриманої бензинової суміші або збільшити об'єм одержуваної бензинової суміші без покращення її експлуатаційних характеристик.

Умисне або випадкове порушення технології та рецептури виготовлення сумішевого автомобільного бензину призводить до виробництва фальсифікованого за складом автомобільного бензину.

Перелік посилань

1. Данилов А. М. Применение присадок в топливах для автомобилей: справочник. Москва, 2000. 232 с.

References

1. Danilov, A. M. (2000). Application of additives in automotive fuels: a reference book. Moscow. 232 p. (in Russian).

2. Оксигенат – Oxygenate. URL: <https://uk.jejakjabar.com/wiki/Oxygenate>.
3. Про альтернативні види палива: Закон України № 1391-VI від 21.05.2009 URL: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1391-14#Text>.
4. Караулов А. К., Худолой Н. Н. Автомобильные топлива. Бензины и дизельные: справочник. Киев, 1999. 214 с.
5. ДСТУ 7687:2015. Бензини автомобільні Євро: технічні умови. URL: http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page.html?id_doc=62187.
6. ДСТУ 8696:2016. Паливо альтернативне для бензинових двигунів: технічні умови URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=79887.
7. Метанол. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/метанол>.
8. Етанол. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/етанол>.
9. ДСТУ 4221: 2003. Спирт етиловий ректифікований: технічні умови URL: http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page?id_doc=56007.
10. ДСТУ 7166:2010. Біоетанол: технічні умови. URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=78359.
11. ТУУ 20.5-00372536-001:2013. Компонент палива моторного альтернативного універсальний (КМПУ). Технічні умови URL: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=78359.
12. Бойченко С. В., Бойченко М. С., Личманенко О. Г., Кабан С. М. Вплив добавок аліфатичних спиртів на властивості бензинів: аналітичний огляд. *Наукоємні технології*. 2015. № 1 (25). С. 86-92.
2. Oxygenate – Oxygenate. Retrieved from: <https://uk.jejakjabar.com/wiki/Oxygenate>. (in Ukrainian).
3. On alternative types of fire: Law of Ukraine No. 1391-VI of May 21, 2009 Retrieved from: <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/1391-14#Text>. (in Ukrainian).
4. Karaulov, A. K., Khudoliy, N. N. (1999). Automotive fuels. Gasoline and diesel: a reference book. Kiev. 214 p. (in Russian).
5. DSTU 7687:2015. Gasoline cars Euro: Technical conditions. Retrieved from: http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page.html?id_doc=62187. (in Ukrainian).
6. DSTU 8696:2016. Alternative fuel for gasoline engines: technical conditions. Retrieved from: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=79887. (in Ukrainian).
7. Methanol. Retrieved from: <https://uk.wikipedia.org/wiki/methanol>. (in Ukrainian).
8. Ethanol. Retrieved from: <https://uk.wikipedia.org/wiki/етанол>. (in Ukrainian).
9. DSTU 4221: 2003. Ethyl rectified alcohol: technical conditions. Retrieved from: http://online.budstandart.com/ru/catalog/doc-page?id_doc=56007 (in Ukrainian).
10. DSTU 7166:2010. Bioetanol: technical conditions. Retrieved from: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=78359. (in Ukrainian).
11. TUU 20.5-00372536-001:2013. The component of the fuel burner of the motor alternative is universal (KMPU). Technical conditions. Retrieved from: http://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=78359. (in Ukrainian).
12. Boichenko, S. V., Boichenko, M. S., Lychmanenko, O. G., Kaban, S. M. (2015). The influx of additives of aliphatic alcohols on the power of gasoline: an analytical

13. Метил третбутиловий етер. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/метил третбутиловий етер/](https://uk.wikipedia.org/wiki/метил_третбутиловий_етер/)
14. Егоров В. Н., Василевкин Е. В., Апельинский А. В. Применение оксигенатов в моторных топливах для ДВС с искровым-зажиганием. *Известия МЕТУ «МАМИ»*. 2013, т. 1. № 1 (15). С. 78-82.
15. Сич О. А., Стальмахович С. І. Встановлення ознак фальсифікації автомобільних бензинів. *Криміналістика и судебная экспертиза: межвед. науч.-метод. сб. / МЮ України, КНДІСЕ*. Київ, 2011. Вып. 56. С. 82-92.
- review. *Scientific technologies*. No. 1 (25). P. 86-92. (in Ukrainian).
13. Methyl tert-butyl ether. Retrived from: [https://uk.wikipedia.org/wiki/methyltert-butyl ether.](https://uk.wikipedia.org/wiki/methyltert-butyl_ether.) (in Ukrainian).
14. Egorov, V. N., Vasilevkin, E. V., Apelinsky, A. V. (2013). Application of oxygenates in motor fuels for internal combustion engines with spark ignition. *News*. Vol. 1. No. 1 (15). P. 78-82. (in Russian).
15. Sych, O. A., Stalmaxhovich, S. I. (2011). Installed sign of falsification of automobile gasoline. *Criminalistics and Forensics*. Kyiv. Issue 56. P. 82-92. (in Ukrainian).

FORENSIC INVESTIGATION OF OXYGENATES IN MOTOR TYPES OF GASOLINE

O. Sych
A. Kornienko
N. Yevtushenko

The main types of oxygenates, which are used in the manufacture of motor types of gasoline, are considered. Oxygenates (oxygen-containing compounds) is the general name for lower alcohols and ethers used as high-octane components of motor fuels. For the manufacture of motor types of gasoline, a low-octane base is used to which high-octane components are added. In many cases, lower alcohols (methanol, ethanol, etc.) and ethers (methyl tert-butyl ether, tert-amyl methyl ether, etc.) are used as high-octane components of motor types of gasoline. Straight-run gasoline and stable gasoline are often used as the low-octane gasoline base for mixed motor types of gasoline.

Methanol (CH₃OH) is the simplest monohydric alcohol. Methyl alcohol is now produced synthetically from carbon monoxide (CO) and hydrogen (H₂).

Ethanol (ethyl alcohol) is a representative of monohydric alcohols with the formula C₂H₅OH. The production of ethyl alcohol is possible in several ways: biochemical, hydrolysis, synthetic, or ethylene hydration. For the manufacture of motor types of gasoline, dehydrated ethyl alcohol (bioethanol, an alternative universal component of motor fuel (KMPU), etc.) is used.

Bioethanol is produced according to DSTU 7166: 2010 "Bioethanol. Technical mind". According to DSTU 7166: 2010, bioethanol is dehydrated ethyl alcohol made from biomass or from raw ethyl alcohol for use as biofuel. As a technological and denaturing additive, gasoline (petroleum products) is introduced into bioethanol in an amount of up to 1.5 % by volume.

KMPU is produced in accordance with TU U 20.5-00372536-001: 2013 "Component of firing motor alternative universal (KMPU). Technical conditions". An alternative universal motor fuel component is dehydrated ethyl alcohol with a complex of additives, which is used for the manufacture of mixed motor types of gasoline and alternative types of motor types of gasoline. Compositionally, KMPU is similar to bioethanol but differs from it in the presence of another high-octane component – methyl tert-butyl ether (MTBE).

Methyl tert-butyl ether, formula $\text{CH}_3\text{-O-C}(\text{CH}_3)_3$ is a product that can be obtained in large quantities by reacting isobutylene with methanol. The advantage of MTBE is its good solubility in gasoline, and, at the same time, it is not washed out of it with water. MTBE does not impair the physical and chemical stability of gasoline; it is characterized by stable anti-knock properties during storage and operation.

The article discusses the results of the study of the listed oxygenates by gas-liquid chromatography. This method makes it possible to establish the qualitative and quantitative composition of oxygenates and motor types of gasoline based on them.

It is shown that from readily available petroleum components (stable gas gasoline) without the use of complex technological equipment by mixing with oxygenates, it is possible to obtain a gasoline mixture with a high detonation resistance, which is fake gasoline in composition.

When mixing in certain proportions a low-octane gasoline base, for example, stable gas gasoline and oxygenates (lower alcohols, ethers), which have appropriate performance characteristics, it is possible to obtain commercial gasoline that will meet the requirements of regulatory documents (DSTU) for motor types of gasoline.

The considered technology also allows, when mixing in the calculated proportions of commercial gasoline A-92 (A-95) with oxygenates and stable gasoline, to improve the operational characteristics (knock resistance) of the obtained gasoline mixture or to increase the volume of the resulting gasoline mixture without improving its operational characteristics.

Key words: blended types of gasoline, alternative types of gasoline, oxygenates, lower alcohols, ethers, bioethanol, alternative motor fuel component universal.