

УДК 543.544.32

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТЯЖЕЛЫХ СМОЛ ПИРОЛИЗА

М.А. Лебедева, В.Д. Колесник, В.И. Машуков, А.В. Егоров

ООО «Научно-исследовательская организация СИБУР-Томскнефтехим», г. Томск

E-mail: lma@niost.ru

Приводится метод определения химического состава тяжелых смол пиролиза. Идентификация веществ осуществлена методами хромато-масс-спектрометрии и ^{13}C ЯМР-спектроскопии. Методом хроматографического анализа (прямой ввод пробы) установлено количественное содержание 13 компонентов смеси. Предложенный метод прямого анализа позволит осуществлять мониторинг состава получаемых на предприятиях отходов.

Анализ фракций тяжелых смол пиролиза позволил дополнительно определить более 30 компонентов смолы, в том числе компонентов с содержанием ниже 1 мас. %.

Ключевые слова:

Тяжелые смолы пиролиза, фракционирование, хроматография, масс-спектрометрия, ^{13}C ЯМР-спектроскопия, химический состав.

Key words:

Heavy pyrolysis tars, fractionation, chromatography, mass-spectrometry, ^{13}C NMR-spectroscopy, chemical composition.

Введение

Тяжелая смола пиролиза (ТСП) образуется на этиленовых производствах в качестве побочного продукта при пиролизе бензинового или смеси бензинового и газового сырья. Жидкие побочные продукты, вырабатываемые на этиленовых установках в больших количествах (только на трех предприятиях ОАО «СИБУР-Холдинг» образуется до 32 тыс. т ТСП в год), практически не перерабатываются, хотя характеризуются высокой концентрацией ароматических углеводородов. Компоненты смолы могут быть использованы для производства высокооктанового бензина, ароматических углеводородов, пластификаторов бетона, темных нефтеполимерных смол и др. Состав ТСП во многом зависит от применяемого в процессе пиролиза сырья, что может определять ее дальнейшее использование при переработке в ценные продукты [1, 2]. Поэтому необходима разработка методики анализа, позволяющая оперативно получать точную информацию по количественному и качественному составу ТСП. В настоящее время основными методами анализа данных объектов являются хроматографические [3], термогравиметрические [4] и в редких случаях спектроскопические методы исследования [5]. В данной работе количественный и качественный состав ТСП определен с использованием хроматографического метода с помощью прямого анализа ТСП и анализа ее фракций. Предложенный метод прямого анализа позволит осуществлять эффективный мониторинг состава получаемых на предприятиях отходов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись тяжелые смолы пиролиза производства ЭП-300 ОАО «СИБУР-Нефтехим».

Исследуемые фракции ТСП получены в следующих условиях:

- 1 фракция: $P=1$ атм; $T_{\text{паров}}=57...75$ °С; выход 3,55 %;
- 2 фракция: $P=0,0227$ атм; $T_{\text{паров}}=93...125$ °С; выход 28,64 %;
- 3 фракция: $P=0,01974$ атм; $T_{\text{паров}}=128...135$ °С; выход 10,46 %;
- 4 фракция (куб): выход 57,36 %.

Компонентный состав и содержание компонентов смолы определяли на газовых хроматографах Agilent 7890А, оборудованных детекторами МСД 5975С и ПИД. Условия испытаний: колонка – тип HP-5 (MS), длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм; тип анализатора – квадруполь; тип ионизации – электронный удар (EI) 70 эВ. Количественный состав определяли по методу внутреннего стандарта (ацетофенон).

В зависимости от летучести фракций выбраны различные температурные режимы анализа, табл. 1.

Таблица 1. Температурные режимы анализов

Режим анализа	1	2	3
Температура испарителя, °С	280	300	320
Начальная температура, °С	50	70	90
Конечная температура, °С	290	290	290
Скорость нагрева, °С/мин	7	10	10
Время выдержки при 290 °С, мин	5	5	5

ЯМР спектры регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400 МГц при температуре 20 °С с использованием стандартных импульсных программ фирмы Bruker. Образцы готовили растворением в дейтерированном растворителе в объеме, необходимом для настройки прибора. Для ^{13}C спектров в качестве относительного сигнала использовали сигнал CDCl_3 на 77,00 м.д.

ИК-спектры кубового остатка регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Varian Excalibur NE 3600 с помощью приставки НПВО с разрешением 4 см^{-1} , диапазон измерения $4000...400\text{ см}^{-1}$.

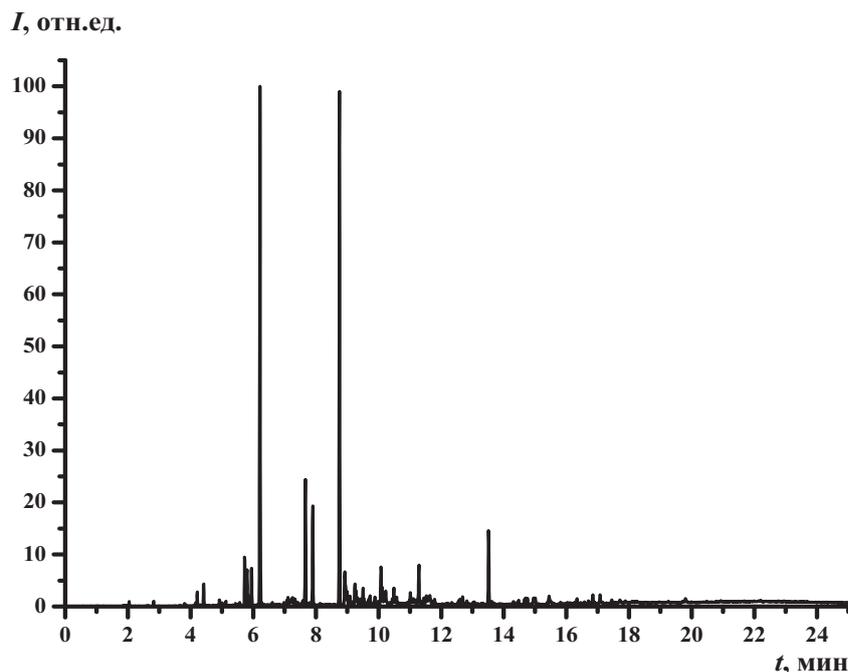


Рис. 1. Хроматограмма ТСП (метод прямого ввода). Режим анализа 2. Температура испарителя 280 °С

УФ-спектры снимали на спектрометре Cary 50 Varian, диапазон измерения 200...400 нм, разрешение 1 нм, температура 22 °С.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Исследование образцов методом прямого ввода пробы позволило достоверно (коэффициент совпадения масс-спектра с библиотечным более 90 %) определить 13 компонентов ТСП. Данный хроматографический анализ не требует предварительного отделения от ТСП твердого смолистого остатка (кубового остатка). Тем не менее, при использовании данного подхода возникают сложности, связанные с интерпретацией масс-спектров компонентов, вследствие их низкого содержания (менее 1 мас. %) и низкого разрешения некоторых хроматографических пиков (рис. 1).

Поэтому для установления более детального компонентного состава проводили исследование фракций ТСП (3 фракции и кубовый остаток). Для анализа полученных фракций выбрали три температурных режима в соответствии с их компонентным составом и диапазоном температур кипения компонентов смолы [6]. Выбранные температурные режимы позволили улучшить хроматографическое разрешение пиков (рис. 2).

Идентификацию веществ проводили по базе данных «Wiley Registry 8/NIST 2008 Mass Spectral Library». Для соединений, масс-спектры которых отсутствуют в базе, проводили дополнительную расшифровку в соответствии с основными правилами [7]. В качестве примера приведена интерпретация масс-спектра одного из неидентифицированных по базе данных соединений — метил-дици-

клопентадиена (метил-ДЦПД) (рис. 3). Молекулярный ион данного соединения ($C_{11}H_{14}^+$) имеет массу 146 а.е.м. При фрагментации данного соединения образуются следующие ионы: наиболее тяжелый ион, образующийся из молекулярного иона без существенной перестройки структуры ($C_{10}H_{11}^+$) — 131 (потеря группы $-CH_3$) наиболее интенсивный ион ($C_6H_8^+$) — 80, а также другие перегруппировочные ионы: $C_9H_7^+$ — 116, $C_8H_7^+$ — 103, $C_7H_7^+$ — 91, $C_5H_6^+$ — 66 (рис. 3). В ТСП определено содержание пяти конформеров метил-ДЦПД с различными временами удерживания.

Для изомерных компонентов с идентичными масс-спектрами, но разными температурами удерживания отнесение хроматографических пиков осуществляли в зависимости от их температур кипения. Таким образом были определены следующие компоненты: 2-этилнафталин (257,8 °С) и 1-этилнафталин (259,1 °С), 1,6-диметилнафталин (264,4 °С) и 1,4-диметилнафталин (268 °С).

Для подтверждения структуры компонентов, определенных методом масс-спектрометрии, использовали дополнительные методы. Например, изначально были предположения о содержании в составе третьей фракции азулена. Данную фракцию исследовали методом УФ-спектроскопии на наличие характерной полосы поглощения, соответствующей переносу заряда в ароматической системе (270 и 340 нм). Наличие азулена не подтверждено. Также методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии выполнили дополнительную идентификацию веществ по характерным химическим сдвигам ароматических атомов углерода: нафталин (химические сдвиги — 125,7; 127,8 и 133,4), стирол (химические сдвиги — 137,65; 136,98; 128,52; 127,78; 126,24;

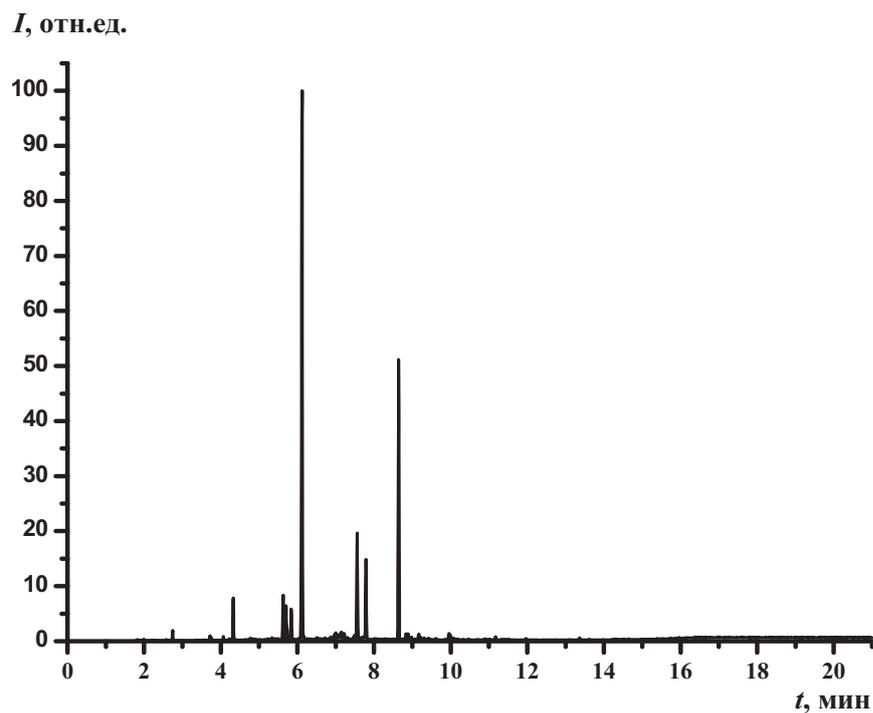


Рис. 2. Хроматограмма второй фракции ТСП. Режим анализа 2

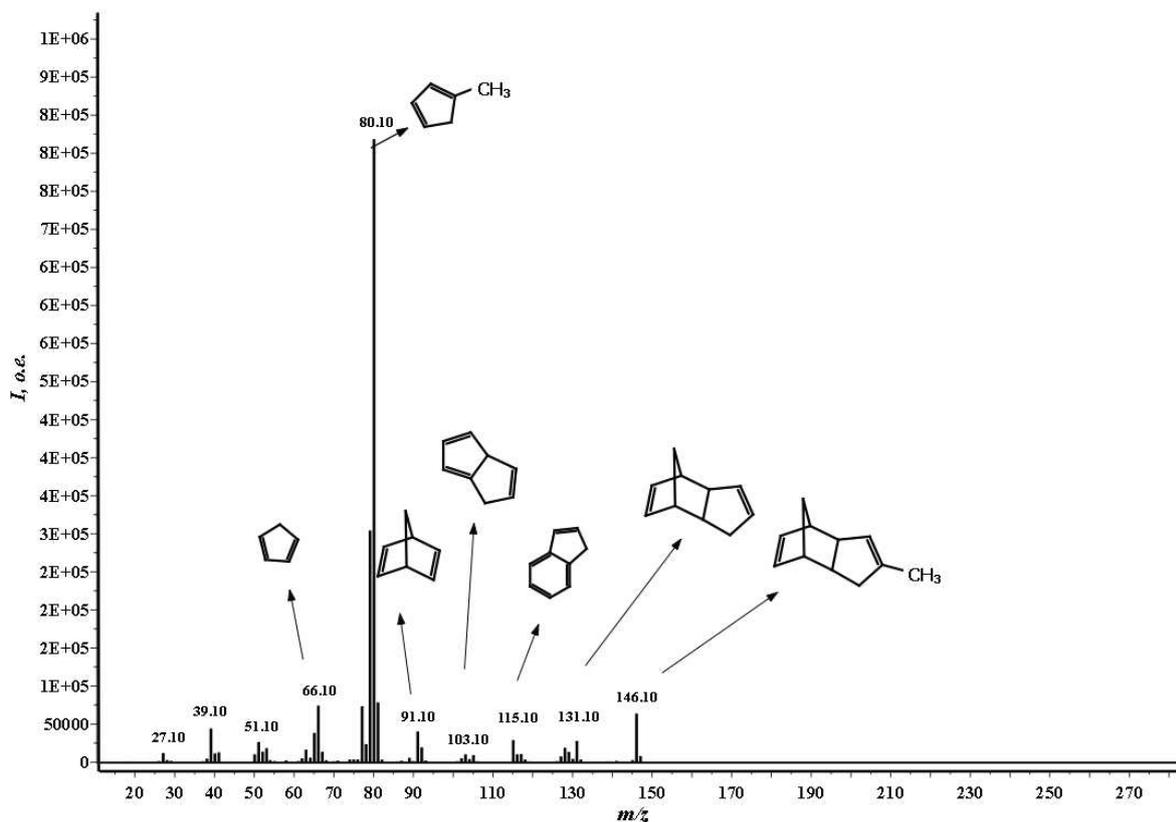


Рис. 3. Масс-спектр метил-ДЦПД

113,70), дифенил (химические сдвиги – 140,8; 128,4; 126,9; 126,8). Анализ кубового остатка осуществлялся методом ИК-спектроскопии. Сравнение полученного спектра с библиотечными спек-

трами базы данных Varian Resolutions Pro показало, что кубовый остаток близок по составу с инденокумароновыми смолами (олигомерными ароматическими продуктами).

Таблица 2. Количественное содержание компонентов ТСП, мас. %

№	Компоненты	Метод прямого ввода	Фракционирование
1	3-метил-, (Z)-1,3,5-гексатриен	–	0,11
2	1,3-циклогептадиен	–	0,20
3	1,3-бис(метилен)-циклопентан	–	0,13
4	Толуол	–	0,59
5	1-этинил-3-метилен-циклопентен	–	0,06
6	Стирол	–	0,23
7	3а,4,7,7а-тетрагидро-4,7-метано-1Н-инден	–	0,30
8	Инден	0,66	1,13
9	Метил-дициклопентадиен	–	0,82
10	1-метил-2-циклопропен-1-ил-бензол	0,88	0,94
11	1-метил-1,2-пропадиенил-бензол	–	0,13
12	2-метиленинден	0,86	0,87
13	Диметил-дициклопентадиен	–	0,14
14	1,4-Дигидронафталин	0,73	0,61
15	Нафталин	10,2	14,37
16	1,3-диметил-1Н-инден	–	0,23
17	2-метилнафталин	2,42	2,45
18	1-метилнафталин	1,92	2,02
19	Дифенил	8,73	9,02
20	2-этилнафталин	в сумме	0,21
21	1-этилнафталин	1,12	0,10
22	2,7-диметилнафталин	–	0,09
23	1,6-диметилнафталин	–	0,19
24	1,4-диметилнафталин	–	0,11
25	Дифенилметан	–	0,09
26	2,3-диметилнафталин	–	0,10
27	4-метил-1,1'-бифенил	1,19	0,29
28	Аценафтен	–	0,15
29	3-метил-1,1'-бифенил	–	0,04
30	Флуорен	0,90	0,28
31	9-метил-9Н-флуорен	–	0,10
32	Фенантрен и антрацен	1,32	0,14
33	Нелетучая часть	-52	-52
34	Не идентифицированные вещества	-20	-10

Концентрацию компонентов определяли по методу внутреннего стандарта с использованием ацетофенона [3]. Для получения более точных количественных результатов для каждой фракции готовили по три смеси с разным количеством внутреннего стандарта, так, чтобы соблюдалось условие

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смидович Е.В. Деструктивная переработка нефти и газа. Ч. 2. – М.: Химия, 1968. – 376 с.
- Паушкин Я.М., Адельсон С.В., Вишнякова Т.П. Пиролиз. Технология нефтехимического синтеза. Ч. 1. – М.: Химия, 1973. – 448 с.
- Мариич Л.И., Агурьева О.А., Зеленская И.А. Определение примесей каменноугольного нафталина с помощью газожидкостной хроматографии // Кокс и химия. – 1970. – Т. 1. – С. 29–33.
- Kopsch H. Thermal methods in petroleum analysis. – Weinheim; N.Y.; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995. – 515 p.

$1 \leq C_{cm}/C_i \leq 4$ (где C_{cm} – концентрация внутреннего стандарта, C_i – концентрация i -го компонента).

На основании полученных количественных данных состава фракций и их выхода был выполнен расчет состава ТСП производств ОАО «СИ-БУР-Холдинг», табл. 2. Результаты, полученные методами прямого ввода и фракционирования, в пределах погрешности совпадают.

Результаты определения концентрации компонентов прямым вводом более точные, что подтверждено данными методов внутреннего и внешнего стандарта, так, например, для нафталина составляют 10,2 и 10,7 мас. % соответственно. Для высококипящих компонентов (фенантрен, антрацен, флуорен, 4-метил-1,1'-бифенил) отмечено уменьшение определяемой концентрации при фракционировании по сравнению с методом прямого ввода, что связано с условиями проведения процесса фракционирования, при которых данные компоненты частично остаются в кубовой части ТСП. Фракционирование позволило дополнительно определить компоненты с низким содержанием в смоле, снизить число неидентифицированных фрагментов и подтвердить данные, полученные методом прямого ввода. Так при хроматографическом анализе ТСП прямым вводом при данных условиях не удастся разделить 2-этилнафталин и 1-этилнафталин; при фракционировании данные компоненты хорошо разрешимы.

Выводы

Определены компоненты летучей части тяжелых смол пиролиза (температурный диапазон 70...300 °С) и оценено содержание высокомолекулярной части (температура кипения свыше 300 °С). На основании проведенных исследований разрабатывается методика хроматографического анализа смол. Полученная информация по составу смол позволит выбрать оптимальный способ переработки тяжелых смол пиролиза в конкурентоспособную продукцию.

Коллектив авторов выражает благодарность инженеру лаборатории нефтехимического синтеза ООО «НИОСТ» А.Е. Максимова за выполненную работу по фракционированию ТСП.

- Islas C.A., Suelves I., Carter J.F., Li W., Morgan T.J., Herod A.A., Kandiyoti R. Pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of fractions separated from a low-temperature coal tar: an attempt to develop a general method for characterising structures and compositions of heavy hydrocarbon liquids // Rapid Communications in Mass Spectrometry. – 2002. – V. 16. – № 8. – P. 774–784.
- Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. – 156 с.
- Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.

Поступила 18.03.2010 г.