

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА ПРОДУКТОВ ГИДРОКРЕКИНГА СМЕСЕВОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ДВУМЕРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Чекменёва Д.В., Смирнова Н.А.

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

На сегодняшний день метод двумерной хроматографии (GC-GC) обладает большим потенциалом в области нефтехимии и нефтепереработки. Успешное использование двумерной хроматографии на практике связано с исследованием среднестиллятных фракций, а также высококипящих вакуумно-газойлевых нефтяных остатков (ВГО) [1, 3]. Другим, не менее важным направлением использования метода GC-GC является анализ биодизельных топлив, содержащих метиловые эфиры жирных кислот (FAME) [2]. Широкое применение данного метода обусловлено отсутствием коэлюирования соединений с близкими температурами кипения, а также разделением компонентов разных классов по отдельным областям на хроматограмме. Именно поэтому двумерная хроматография является универсальным методом, позволяющим экспрессно оценить компонентный состав сложных смесей.

Объектами исследования в данной работе являются продукты гидрокрекинга смешанного сырья, представляющего собой смесь вакуумного газойля и растительного (таллового) масла.

Цель работы – определить групповой состав продуктов гидрокрекинга и идентифицировать компоненты преобразованного растительного масла (жирные кислоты, метиловые эфиры жирных кислот).

Гидрокрекинг (ГК) считается одним из самых востребованных процессов переработки высококипящих нефтяных фракций в более ценные нефтепродукты – бензиновые, керосиновые, дизельные фракции. С химической точки зрения гидрокрекинг представляет собой процесс взаимодействия углеводородного сырья с водородом в жестких условиях, в котором параллельно могут протекать реакции гидрогенолиза (разрыв связей C–S, C–N, C–O), гидрирования–дегидрирования и крекинга (разрыв связей C–C). В результате взаимодействия сокращается доля асфальтенов, насыщаются полициклические углеводороды и увеличивается доля легких углеводородов. При глубоком гидрокрекинге происходит отщепление алкильных групп от алкилароматических соединений. При этом бензольное кольцо практически не присоединяет водород. Гидрокрекинг вакуумного газойля в смеси с растительным сырьем проводят для получения «зеленого» вида дизельного топлива, характеризующегося улучшенными противозносными и смазочными свойствами [4, 5], а также керосиновой фракции.

В рамках данной работы методом двумерной хроматографии были исследованы продукты ГК с разным массовым соотношением вакуумного газойля ВГО и таллового масла ТМ (ВГО: ТМ = 50:50 и 70:30 для обр. № 1 и № 2). Анализ проводился на хроматомасс-спектрометре «Agilent Q-TOF 7200» с использованием двух капиллярных колонок DB-5ms и DB-17ht. Хроматомасс-спектрометр оснащен пламенно-ионизационным (FID) и масс-селективным детектором с времяпролетной трубой (MS/Q-TOF). Для анализируемых образцов был подобран хроматографический режим, обеспечивающий наиболее эффективное разделение и разрешение хроматографических пиков компонентов. Идентификация компонентов проводилась на хроматограмме МСД с использованием библиотеки масс-спектров NIST. Количественный расчет производился по данным обработки хроматограммы ПИД.

В исследованных образцах были обнаружены компоненты таллового масла – жирные кислоты и их метиловые эфиры. Обработанная хроматограмма одного из образцов представлена на рисунке 1, где выделена область ЖК и МЭЖК.

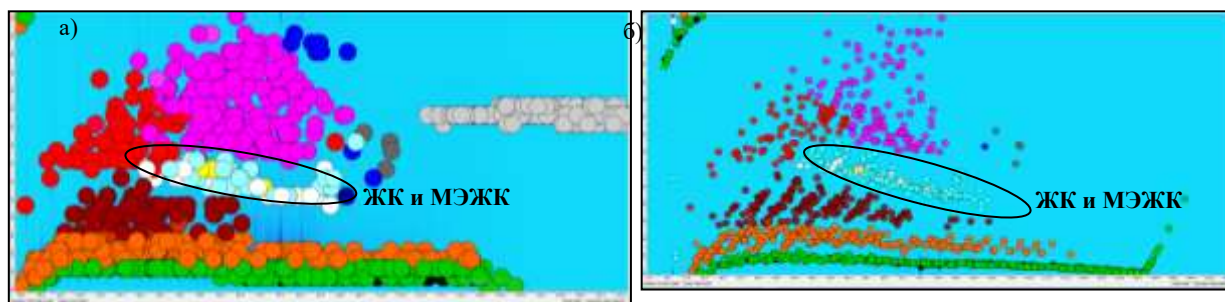


Рис. 1. Внешний вид хроматограмм образца № 1 (продукты переработки ВГО: ТМ=50:50): а) МСД б) ПИД

Для поиска насыщенных МЭЖК дополнительно был проанализирован стандартный образец, содержащий метиловые эфиры жирных кислот с количеством атомов углерода C6–C20. Однако в продуктах ГК были идентифицированы непредельные МЭЖК, образованные ненасыщенными кислотами с двойными или тройными связями (таблица 1). Вероятнее всего, это связано с дегидрированием жирных карбоновых кислот в процессе крекинга.

Таблица 1

Идентифицированные в продуктах ГК метиловые эфиры жирных кислот

№ п/п	Наименование МЭ	Формула
1	МЭ 12,15-октадекадиновой кислоты	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
2	МЭ 10,13-октадекадиновой кислоты	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
3	МЭ 9,12-октадекадиновой кислоты	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
4	МЭ 2,5-октадекадиновой кислоты	C ₁₉ H ₃₄ O ₂
5	МЭ 10,12-трикозадиновой кислоты	C ₂₄ H ₄₀ O ₂
6	МЭ уксусной кислоты (1,2,3,4,5,6,7,8-октагидро-3,8,8-триметилнафт-2-иловой кислоты)	C ₁₆ H ₂₆ O ₂
7	МЭ 10,12 пентакозадиновой кислоты	C ₂₆ H ₄₄ O ₂

На рисунке 2 представлены результаты группового состава проанализированных образцов. По групповому составу образцы близки, характеризуются высоким содержанием изо-алканов (37,75 – 43,28 % масс), повышенным содержанием н-алканов и нафтен (рисунок 2). Массовая доля жирных кислот в образце 1 составляет 0,06 % масс, в образце № 2 – 0,02% масс. Метиловые эфиры присутствуют в образце № 1 в количестве 0,95 % масс., в образце № 2 концентрация МЭЖК несколько ниже – 0,58 % масс. Меньшее количество ЖК и МЭЖК в образце № 2 объясняется меньшей массовой долей таллового масла в смесевом сырье (30 % масс.).

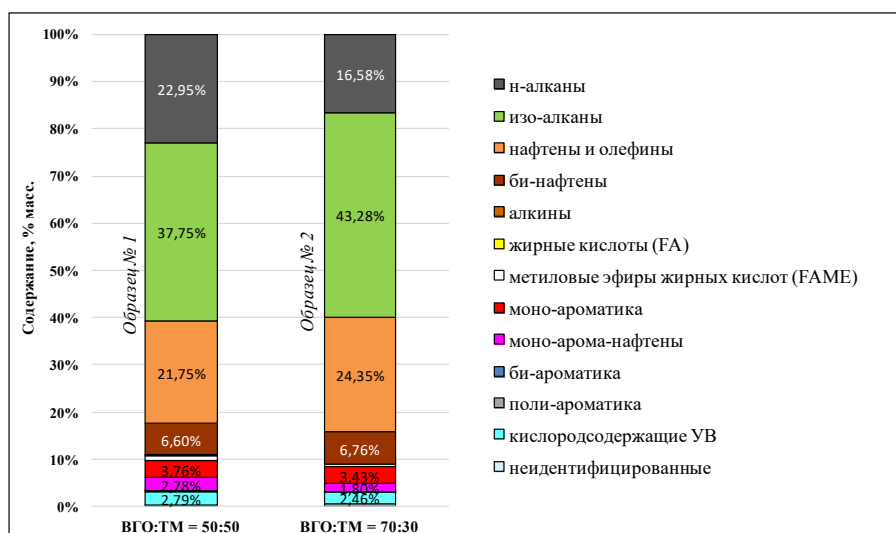


Рис. 2. Групповой состав продуктов ГК

Таким образом, показана применимость метода двумерной хроматографии для анализа продуктов гидрокрекинга смесового сырья из вакуумного газойля и таллового масла. Определение группового состава не только продукта гидрокрекинга, но и исходного сырья методом GC-GC может быть использовано для контроля протекания данного технологического процесса.

Работы выполнены в рамках проекта ПИШ-НИР-2023-009 «Цифровые двойники композиционных жидких топлив наземного, морского и авиационного назначения и технологий их синтеза»

Литература

1. Dutriez T. et al. High-temperature two-dimensional gas chromatography of hydrocarbons up to nC60 for analysis of vacuum gas oils // Journal of Chromatography A. – 2009. – Т. 1216. – № 14. – С. 2905-2912.
2. Seeley J. V. et al. Stationary phase selection and comprehensive two-dimensional gas chromatographic analysis of trace biodiesel in petroleum-based fuel // Journal of Chromatography A. – 2012. – Т. 1226. – С. 103-109.
3. Vendeuvre C. et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for detailed characterisation of petroleum products // Oil & Gas Science and Technology-Revue de l'IFP. – 2007. – Т. 62. – № 1. – С. 43-55.
4. Аббасов М. М. и др. Получение «зеленого дизеля» и «зеленого бензина» в процессе легкого гидрокрекинга вакуумного газойля и хлопкового масла // Kimya Problemleri. – 2018. – № 1. – С. 119-126.
5. Капустин В. М., Гуреев А. А. Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть вторая. Физико-химические процессы // М.: Химия. – 2015. – Т. 400.