

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СОСТАВА БЕНЗИНА КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГХ-МС И ГХ-ПИД

Цепелева Е.А., Назарова Г.Ю.

Научный руководитель доцент Назарова Г.Ю.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Состав продуктов вторичных процессов переработки нефтяного сырья существенно различается в зависимости от типа сырья, катализаторов, механизма и условий проведения процесса, протекания процесса, что обуславливает актуальность определения углеводородного состава продуктов вторичных процессов [2]. Для исследования состава нефтяных фракций широко используются такие хроматографические методы, как газовая и жидкостная и её варианты. Более того, результаты данных методов несут в себе особо ценную информацию о составе сложных многокомпонентных смесей, которая в дальнейшем используется в математических, технологических, проектных расчетах процессов нефтепереработки, а также при разработке модулей расчета состава потоков нефтяных фракций. Результаты, полученные при хроматографировании используются при верификации математических моделей, при проведении апробации и пилотных испытаний новых объектов, а также при разработке катализаторов или технологий в целом, что является актуальной тематикой и направлением научных исследований на сегодняшний день.

Газовая хроматография является одним из наиболее универсальных и широко используемых методов определения качественного и количественного состава сложных смесей органических веществ. Чаще всего для количественного анализа в газовой хроматографии применяется пламенно-ионизационный детектор (ПИД), при этом идентификацию соединений проводят по серии стандартных калибровочных смесей или с применением ГХ-МС благодаря использованию высокоэффективного и высокочувствительного детектора.

Бензины каталитического крекинга характеризуются высоким содержанием изоалканов и олефинов в отличие от бензинов вторичной переработки других процессов, таких как гидрокрекинг или риформинг, при этом существует сложность в идентификации нафтеновых и олефинов углеводородов методом ГХ-МС. Это связано с тем, что основные пики в масс-спектрах алициклических углеводородов обусловлены отрывом алкильных заместителей, выбросом нейтральных молекул олефинов (как правило, из цикла), расщеплением цикла, которое часто сопровождается водородными перегруппировками. Наиболее характерные пики в спектрах алкенов соответствуют ионам $[C_nH_{2n-1}]^+$ (m/z 27, 41, 55, 69 и т.д.). Поэтому в низкомолекулярных областях масс-спектров алициклических соединений присутствуют интенсивные пики ионов, которые являются характеристичными для ненасыщенных углеводородов: моноциклическим углеводородам свойственны пики ионов $[C_nH_{2n-1}]^+$ (m/z 27, 41, 55, 69 и т.д.), а бициклическим - $[C_nH_{2n-3}]^+$ (m/z 39, 53, 67 и т.д.).

Целью данной работы является определение углеводородного состава бензина каталитического крекинга с использованием ГХ-МС и ГХ-ПИД для получения исходных данных для моделирования.

Объектом исследования является бензиновая фракция каталитического крекинга смесевое сырье.

Состав бензина может быть определен в соответствии с ГОСТ 32507-2013 или ASTM D 6729-20 методом газовой хроматографии с использованием высокоэффективной капиллярной колонки 100x0,25x0,5 со 100 %-ным полиметилсилоканом в качестве неподвижной жидкой фазы. Различия методов представлены в таблице.

Таблица

Параметры хроматографирования и требования к колонке

Параметр хроматографирования	Требование	
	ГОСТ 32507-2013	ASTM D 6729-20
Термостат колонки		
начальная температура	35	0
начальное время удерживания, мин	13	15
скорость первой стадии, °С/мин	10	1
температура второй изотермы, °С	45	50
время выдерживания, мин	15	0
скорость второй стадии, °С/мин	1	2
температура третьей изотермы, °С	60	130
время выдерживания, мин	15	0
скорость третьей стадии, °С/мин	2	4
конечная температура, °С	200	270
время выдерживания, мин	20 и более	0
Требования к колонке		
давление, кПа	300-350	275-345
скорость потока, мл/мин	2,5-2,9	1,7-2,0
полное время анализа, мин	120-150	140-150

Назначением методов является определение углеводородного компонентного состава бензинов и моторных топлив для двигателей с искровым зажиганием. ГОСТ 32507-2013 (метод Б) распространяется на автомобильные бензины и бензины, используемые при компаундировании в качестве компонентов смешения (бензины прямой перегонки, риформинга, алкилирования, гидрокрекинга и гидроочистки, каталитического и термического крекинга),

и предназначен для определения индивидуальных углеводородов (до C13 включительно) и групп n-парафиновых, изопарафиновых, ароматических, нафтеновых, олефиновых углеводородов (ПИАНО) и оксигенатов методом высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии в диапазоне от 1,0 % до 45,0 % масс. Индивидуальные углеводороды определяются при концентрации не менее 0,05 % масс. Стандарт ASTM D 6729-20 устанавливает метод определения углеводородного компонентного состава моторных топлив и их смесей с оксигенатами с температурой конца кипения до 225 °С, используемых для двигателей с искровым зажиганием.

В ходе эксперимента образцы бензина каталитического крекинга были исследованы с использованием методов ГХ-ПИД и ГХ-МС в соответствии с ГОСТ 32507-2013. Дополнительная идентификация непредельных и ароматических углеводородов в анализируемой пробе производилась методом колоночной хроматографии с последующим анализом методом ГХ-ПИД и ГХ-МС, что позволило однозначно идентифицировать олефиновые и нафтеновые углеводороды. В качестве неподвижной фазы при проведении колоночной хроматографии использован оксид алюминия (фракция 0,04 ... 0,2 мм), длина и диаметр слоя сорбента в хроматографической колонке соответствовали 150 мм и 6 мм, объем пробы – 5мл, отбор элюата составлял 10 капель.

На рисунках 1, 2 представлены фрагменты двух хроматограмм (ГХ-МС) до и после проведения колоночной хроматографии: рисунок 1 – $m/z = 69$, рисунок 2 – полный ионный ток.

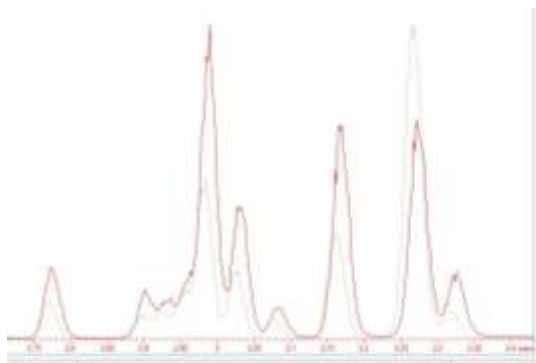


Рис. 1. Масс-хроматограмма $m/z = 69$ (красная до, зеленая после проведения колоночной хроматографии)

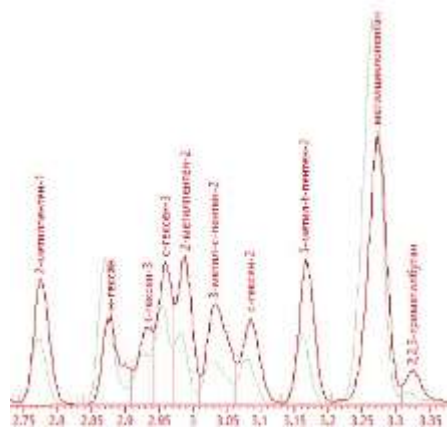


Рис. 2. Полный ионный ток (красная до, зеленая после проведения колоночной хроматографии)

Результаты анализа показали, что после проведения колоночной хроматографии отклик $m/z = 69$ для ряда углеводородов в смеси уменьшился, при этом отклик циклоалканов возрос, что связано с увеличением их концентрации в смеси, обусловленной сорбцией олефинов и ароматических углеводородов.

Таким образом, был определен групповой состав бензина каталитического крекинга. После идентификации олефиновых и нафтеновых углеводородов, количественный анализ выполнен по результатам ГХ-ПИД. Содержание парафинов в нём составило 3,63 %; изопарафинов – 31,52 %; нафтенов – 12,8 %; олефинов – 28,03 % и ароматических углеводородов – 24,02 %. Использование оксида алюминия при проведении колоночной хроматографии позволило идентифицировать олефиновые компоненты в бензине каталитического крекинга, при этом для полного удаления олефинов из образца далее будут использованы цеолиты в качестве неподвижной фазы.

Литература

1. Егазартянц С. В. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2009. – Т. 50. – № 2. – С. 75-99.
2. Минаков Д. А. и др. Детальный углеводородный анализ нефтепродуктов методом хромато-масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 7. – С. 623-633.