



УДК 541

## Адсорбционное концентрирование сероорганических соединений как вариант аналитического контроля процесса гидроочистки дизельных топлив

Занозина И.И., Костиков А.В., Бабинцева М.В.

*ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке»,  
Новокуйбышевск*

Онучак Л.А.

*Самарский государственный университет, Самара*

Поступила в редакцию 8.09.2011 г.

### Аннотация

Разработана методика адсорбционного концентрирования сероорганических соединений сырья и гидрогенизатов гидроочистки дизельных фракций (НПЗ Самарского региона) с использованием в качестве адсорбента силикагеля АСК, модифицированного 5 % 1,2,3-трис(β-цианоэтокси)пропана, что позволяет обеспечить аналитический контроль указанного процесса с использованием для определения содержания общей серы менее 20 мг/кг спектрометров серии «Спектроскан» (ГОСТ Р 51947 – 2002) и хромато-масс-спектрометрии для идентификации отдельных сероорганических соединений.

**Ключевые слова:** жидкостно-адсорбционная хроматография, концентрирование, силикагель, рентгено-флуоресцентная спектроскопия.

The technique adsorption concentrating sulforganics connections of raw materials and hydrogenates of hydroclearing of diesel fractions (ORF the Samara region) with use as an adsorbent silicagel ASK is developed, the modified 5 % 1,2,3-tris(β-tsianoetoksi)prosir that allows to provide analytical control of the specified process with use for definition of the maintenance of the general sulfur less than 20 mg/kg of spectrometers of a series "Spektroskan" (GOST R 51947 – 2002) and chromato-mass spectrometry for identification separate sulforganics connections.

**Keywords:** liquid-adsorption chromatography, concentrating, silicagel, X-ray-fluorescent spectroscopy

### Введение

В связи с освоением крупномасштабного производства дизельных топлив (ДТ), отвечающих требованиям европейских стандартов (Евро-4, Евро-5), с содержанием серы не более 50 и 10 мг/кг, соответственно, необходима организация заводского лабораторного контроля всех стадий процесса гидрокаталитического обессеривания дизельных фракций с получением малосернистых гидрогенизатов. Отечественные рентгеновские спектрометры серии «Спектроскан» не рассчитаны на

анализ продуктов с содержанием серы ниже 20 мг/кг. Решением вопроса может быть разработка процедуры концентрирования в качестве этапа пробоподготовки определения содержания общей серы (менее 20 мг/кг) экспрессным методом рентгено-флуоресцентной спектроскопии (ГОСТ Р 51947-2002) и отдельных сероорганических соединений методом хромато-масс-спектрометрии [1,2]

## Эксперимент

При разработке варианта концентрирования сероорганических соединений из сырья и гидрогенизатов установки гидроочистки дизельных фракций за основу был взят классический вариант группового анализа методом твердофазной колоночной хроматографии. Разделение проводили на стеклянной хроматографической колонке ( $l=1200$  мм,  $d=10$  мм), сорбентом служил силикагель АСК (зернение 0,20 – 0,50 мм), неполярным элюентом гексан (выделение метано-нафтеновой углеводородной части образца), для сернисто-ароматического концентрата использовалась смесь бензола и этилового спирта в соотношении 1:1.

Характеристика объектов исследования приводится в таблице 1

Таблица 1. Анализ исходных объектов исследования

Показатель	Сырье гидроочистки НПЗ Самарского региона	Гидрогенизат ДФ НПЗ Самарского региона Уровень Евро-3	Гидрогенизат ДФ НПЗ Самарского региона Уровень Евро-4	Гидрогенизат ДФ НПЗ Самарского региона Уровень Евро-5	
Плотность $\rho^{20}$ , г/см <sup>3</sup>	0,8470	0,8376	0,8354	0,8346	
Содержание серы в группах сернистых соединений, мг/кг	$S_{\text{общ.}}$	10600	91	46	8
	$H_2S$	-	-	-	-
	$S_{\text{мерк}}$	200	-	-	-
	$S_{\text{сульф.}}$	4356	-	-	-
	$S_{\text{дисульф.}}$	4745	-	-	-
	$S_{\text{остат.}}$	1299	-	-	-
Группы ареновых углеводородов, % масс.	МАУ	24,7	26,3	24,8	25,3
	ДАУ	8,6	5,1	4,4	3,2
	ПАУ	1,2	0,6	0,1	0,0
	$\Sigma$ АУ	34,5	32,0	29,3	28,5

Из таблицы 1 видно, что в гидроочищенных дизельных фракциях, по сравнению с сырьем гидроочистки, происходит значительное уменьшение содержания общей серы и ПАУ (полициклических ареновых углеводородов). Эти данные показывают, что процесс гидроочистки дизельного топлива успешно снижает содержание серы и полиареновых углеводородов, в основном, за счет деструкции сероорганических соединений.

Поскольку в гетероатомных соединениях связи C–S и S–S менее прочны, чем связи C–C и C–H, в процессе гидроочистки идет почти количественная деструкция связей C–S без существенного затрагивания связей C–C, т.е. без заметной деструкции углеводородного сырья. Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды

превращаются в соответствующие углеводороды и сероводород, что и усложняет лабораторный контроль гидрогенизаторов.

Хроматограмма сырья гидроочистки на рис 1.

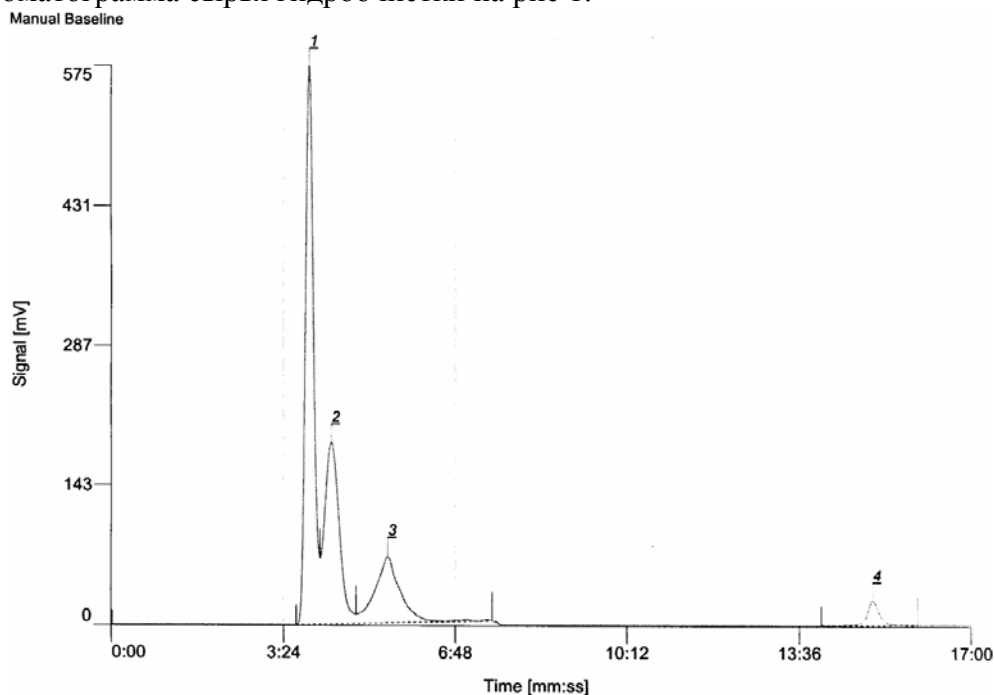


Рис. 1. Хроматограмма углеводородного сырья для установки гидроочистки дизельной фракции НПЗ Самарского региона; колонка HPLC 4,6 мм × 250 мм,  $T_c = 20-40\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $V_{np} = 10$  мкл: 1 – неароматические углеводороды, 2 – моноциклические АУ, 3 – дициклические АУ, 4 – трициклические АУ

Весь эксперимент вне зависимости от объекта исследования проводился по единой процедуре:

- хроматографическая стеклянная колонка заполнялась «мокрым способом» взвесью силикагеля в гексане;
- масса исследуемого объекта 5 – 10 г в зависимости от содержания серы, разбавление гексаном 1:1;
- первая порция неполярного элюента (гексан) –  $300\text{ см}^3$  (насыщенные углеводороды);
- десорбция сернисто-ароматического концентрата полярным элюентом (спирто-бензольная смесь) –  $150\text{ см}^3$ ;
- скорость элюирования из колонки  $2\text{ см}^3/\text{мин}$ ;
- объем одного отбора элюента –  $30\text{ см}^3$ ;
- определение содержания серы по ГОСТ Р 51947 – 2002 после испарения элюента.

Целью первого этапа работы было выяснение возможности использования для концентрирования сероорганических соединений чистого силикагеля АСК.

Второй этап заключался в подборе модификаторов силикагеля для повышения эффективности концентрирования. Количественно эффективность концентрирования характеризуется степенью извлечения R. [3,4]

Степень извлечения показывает, какая доля от абсолютного количества микрокомпонента выделена в концентрат:

$$R = \frac{q_k}{q_{изр.}}, \quad (1)$$

где  $q_k$  и  $q_{изр.}$  – абсолютные количества определяемого микрокомпонента соответственно в концентрате и пробе, соответственно.

### Результаты и их обсуждение

Результаты первого этапа работы – концентрирование на силикагеле АСК сероорганических соединений дизельной фракции (ДФ) – сырья процесса гидроочистки приведены в таблице 2.

Таблица 2. Результаты концентрирования серосодержащих соединений углеводородного сырья на немодифицированном силикагеле

Немодифицированный силикагель		
Метано-нафтеновая часть	№ п.п. отбора	$S_{общ.}$ , мг/кг
	Порция 1 (30 см <sup>3</sup> )	0
	Порция 2 (30 см <sup>3</sup> )	3080

Из приведенных выше данных видно, что при использовании силикагеля АСК реальное адсорбционное концентрирование серосодержащих соединений не достигается, весьма значительный «проскок» сероорганики наблюдается уже при отборе второй порции элюата.

В целях достижения необходимой эффективности адсорбционного концентрирования был испытан вариант использования модифицированного силикагеля. В качестве модификаторов были выбраны полярные жидкие фазы:

- трикрезилфосфат (процент пропитки 10%);
- 1,2,3-трис(β-цианоэтокси)пропан (процент пропитки 5%).

Жидкие фазы наносили на силикагель по общепринятой процедуре [5] с использованием растворителей хлороформа и ацетона, соответственно. Модифицированным силикагелем заполняли 400 мм нижней части хроматографической колонки.

В процессе апробации вариантов концентрирования сероорганики с использованием модифицированного силикагеля были получены следующие результаты, представленные в таблице 3.

Таблица 3. Результаты концентрирования серосодержащих соединений углеводородного сырья на модифицированных образцах силикагеля

Модифицированный трикрезилфосфатом силикагель		
Метано-нафтеновая часть	№ п.п. отбора	$S_{общ.}$ , мг/кг
	Порции 1-3 (90 см <sup>3</sup> )	0
	Порция 4 (30 см <sup>3</sup> )	230
Модифицированный 1, 2, 3- трис(β-цианоэтокси)пропаном силикагель		
Метано-нафтеновая часть	№ п.п. отбора	$S_{общ.}$ , мг/кг
	Порции 1-5 (150 см <sup>3</sup> )	0
	Порция 6 (30 см <sup>3</sup> )	118

Из таблицы 3 видно, что при использовании модификаторов поверхности адсорбента «проскок» серосодержащих соединений наблюдается после 90 см<sup>3</sup> элюата, в случае модифицирования трикрезилфосфатом, а в случае модифицирования 1,2,3-трис(β-цианоэтокси)пропаном – после 150 см<sup>3</sup> элюата. Содержание сероорганических соединений в элюате заметно снижается при использовании в качестве модификатора 1,2,3-трис(β-цианоэтокси)пропана. Так, содержание общей серы в шестой порции элюата, при модифицировании поверхности силикагеля 1, 2, 3- трис(β-цианоэтокси)пропаном, составляет 118 мг/кг, против 230 мг/кг в четвертой порции альтернативного сорбента.

Кроме того, опыт работы показал, что трикрезилфосфат частично десорбируется с силикагеля спирто-бензольным элюентом. Это также было принято во внимание при выборе 1,2,3-трис(β-цианоэтокси)пропана в качестве модификатора силикагеля АСК.

На основании этих данных дальнейшие работы проводились только с сорбентом АСК, модифицированным 1,2,3- трис(β-цианоэтокси)пропаном.

При разработке варианта адсорбционного концентрирования сероорганических соединений из сырьевых дизельных фракций масса исходного продукта, взятого на разделение, была уменьшена вдвое, т.е. составляла 5 г. Масса проб гидрогенизатов оставалась исходной – 10 г. Это позволило добиться положительных результатов, которые приведены в таблице 4.

Таблица 4. Результаты адсорбционного концентрирования сероорганических соединений на силикагеле АСК, модифицированном 1,2,3- трис(β-цианоэтокси)пропаном

Характеристика объекта исследования/ концентрата	Объекты исследования (НПЗ Самарского региона)			
	Дизельная фракция– сырье гидроочистки 5 г	Гидрогенизат уровня Евро-3 10 г	Гидрогенизат уровня Евро-4 10 г	Гидрогенизат уровня Евро-5 10 г
Содержание серы в объекте, мг/кг	10600	91	46	8
Общее содержание серы в навеске (массе) $q_{пр}$ объекта исследования, мг	53	0.91	0.46	0.08
Выход концентрата, % масс.	42.0	36.4	33.7	32.9
Содержание серы в концентрате, мг/кг	24733	247	135	25
Общее содержание серы в концентрате $q_k$ , мг	51.94	0.899	0.45	0.08
Степень извлечения	0.980	0.988	0.989	1.000

Как видно из данных таблицы 4, выбранные условия адсорбционного концентрирования сероорганики на силикагеле АСК, модифицированном 1,2,3-трис(β-цианоэтокси)пропаном, позволяют практически полностью обеспечить

лабораторный анализ как сырья, так и продукта гидрокаталитического обессеривания.

*Проверка прецизионности*

Для оценки прецизионности определения общего содержания серы концентрата использовали единичные измерения, число  $n=6$ . По результатам измерений вычисляли погрешности. В таблице 5 представлена статистическая обработка [6,7] результатов, полученных при исследовании концентратов гидроочищенных фракций на образце силикагеля, модифицированном 1,2,3- трис(β-цианозтокси)пропаном.

Таблица 5. Показатели прецизионности метода при  $P=0,95$

Показатели точности	Объекты исследования (НПЗ Самарского региона)		
	Концентрат гидрогенизата уровня Евро-3	Концентрат гидрогенизата уровня Евро-4	Концентрат гидрогенизата уровня Евро-5
$x_1$	239	126	18
$x_2$	242	128	20
$x_3$	244	132	22
$x_4$	248	138	28
$x_5$	254	142	30
$x_6$	255	144	32
$\bar{x}$	247	135	25
СКО $S = \sqrt{\frac{(x - \bar{x})^2}{n - 1}}$	6.51	7.46	2.61
Коэфф. вариации $\nu = \frac{r}{\bar{x}} \cdot 100\%$	2.64	5.53	10.44
СКО среднего результата $S_{\bar{x}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	2.66	3.05	1.07
Относительное СКО среднего результата $\frac{S_{\bar{x}}}{\bar{x}} \cdot 100\%$	1.08	2.26	4.26
Доверительный интервал $\varepsilon_x = S_x \cdot t_{\alpha,k}$	6.83	7.83	2.74
Точность прямого определения $r=2,57 \cdot S \cdot \sqrt{2}$	23.67	27.11	9.49
$U^* = \frac{x - \bar{x}}{S}$ , $\beta = 2,87$	1.23	1.21	1.53

\*  $U < \beta$  – результат наблюдения нормален [7].

## Заключение

Таким образом, экспериментальная проверка, подтверждаемая статистической обработкой результатов, убедительно показывает возможность и целесообразность проведения адсорбционного концентрирования в качестве пробоподготовки для рентгено-флуоресцентного (ГОСТ Р 51947-2002) определения общей серы в продуктах гидрокаталитического обессеривания уровня Евро-5 с использованием отечественного оборудования, а также группового определения сероорганических соединений сырьевых дизельных фракций методом хромато-масс-спектрометрии.

Адсорбционное концентрирование сероорганики может быть выполнено в лабораторных условиях на модифицированном 5% 1,2,3-трис(β-цианоэтокси)пропана силикагеле АСК.

## Список литературы

1. Бабинцева М.В. Исследование состава сера-, хлор-, азотсодержащих соединений в нефтях и прямогонных нефтяных дистиллятах, перерабатываемых на НПЗ «НК «Роснефть»: автореферат дисс. к.х.н.: защищена 24.06.2008 / М.В.Бабинцева. Самара: СамГТУ, 2008. – с.24.
2. ГОСТ Р 51947 – 2002. Нефть и нефтепродукты. Определение серы методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектрометрии. – М.: Изд-во стандартов, – 2003. – 4 с.
3. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991. – 256 с.
4. Концентрирование следов органических соединений. Сб. научных трудов. – М.: Наука, 1990. – 289 с.
5. Вигдергауз М.С., Гольберт К.А. Введение в газовую хроматографию. – М.: Химия, 1990. – 352 с.
6. ГОСТ 5725 – 2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. – М.: Изд-во стандартов, – 2000. – 52 с.
7. ГОСТ 11.002 – 73 Правила оценки аномальности результатов наблюдений. – М.: Изд-во стандартов, - 1973. – 20 с.

---

**Занозина Ирина Интерновна** – к.х.н., доцент, с.н.с., зав. отделом Физико-химических методов исследования ОАО «Средневолжский НИИ по нефтепереработке», Новокуйбышевск, тел: +7(84635)35981

**Костиков Андрей Владимирович** – аспирант ГОУ ВПО «Самарский Государственный Университет», Самара, +7(84635)35964

**Бабинцева Марина Витальевна** – к.х.н., зам. зав. отделом Физико-химических методов исследования ОАО «Средневолжский НИИ по нефтепереработке», Новокуйбышевск

**Онучук Людмила Артемовна** – д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической химии и хроматографии ГОУ ВПО «Самарский Государственный Университет», Самара

**Zanozina Irina I.** – cand.chem.sci., the senior lecturer, the senior research assistant, the manager department of physical and chemical methods of research of Open Society «Srednevolzhsky scientific research institute on oil refining», Novokuybyshevsk, E-mail: [Zanozinall@svniinp.yu](mailto:Zanozinall@svniinp.yu)

**Kostikov Andrey V.** – the post-graduate student of The state educational institution of the higher vocational training «the Samara State University», Samara

**Babintseva Marina V.** – cand.chem.sci., the deputy the manager. Department of Physical and chemical methods of research of Open Society «Srednevolzhsky scientific research institute on oil refining», Novokuybyshevsk

**Onuchak Lyudmila A.** – the doctor of chemistry, the professor, the manager chair of physical chemistry and a chromatography of The state educational institution of the higher vocational training «the Samara State University», Samara