

УДК 543.86+543.51+543.54+546.185-325

А.И. Луцык, В.Ю. Портнянский, С.Ю. Суйков, Ю.И. Денисенко (ИнФОУ им. Л.М.Литвиненко НАН), **Е.Ю. Иващенко** (ЗАО Макеевкокс)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОКСОХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ МЕТОДАМИ РЕАКЦИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ХРОМАТОМАССПЕКТРОСКОПИИ

Методом реакционной газовой хроматографии проанализированы широкие фракции каменноугольной смолы. Получен количественный состав образцов инден-кумароновой фракции, фракции сырого бензола, фракции КМТА, легкого масла. Показана возможность идентификации компонентов до уровня 90–96% массы. Обнаружено селективное кислотное алкилирование компонентами фракций, предложено использовать полученные продукты для повышения достоверности идентификации.

Ключевые слова: реакционная газовая хроматография, фракции каменноугольной смолы, масспектрометрический анализ.

Анализ сложных по составу промышленных фракций — важная задача, как с точки зрения техники, так и потенциала коммерческого использования результатов. Наиболее известной проблемой являются коксохимические фракции. Их состав до сих пор является предметом изучения [1], а промышленный анализ, как правило, ограничивается несколькими компонентами.

За счет образования многочисленных комплексов и азеотропов разделение этих фракций представляет собой весьма трудную задачу [2]. Соответственно, для анализа этих объектов применяют комбинации достаточно сложных методов — газовой хроматографии, хроматомасспектроскопии и МС с прямым вводом, ЯМР и ИК спектроскопии [1, 2]. В недавнем обзоре [3] рассмотрены многочисленные газохроматографические техники, применявшиеся к каменноугольной смоле и другим продуктам переработки угля. Автор обратил внимание на активные поиски новых технических решений в области хроматографического анализа таких смесей.

Одной из проблем разделения смол пиролиза является высокая склонность их компонентов к образованию многочисленных комплексов, сильно осложняющих как идентификацию по временам удерживания, так и по масспектрам.

Огромное количество компонентов в фракциях коксохимического производства приводит к драматическому усложнению хроматограмм, настолько серьезному, что достоверность хроматомасспектроскопического исследования становится неприемлемо низкой. Действительно, как совпадение времен удерживания разных веществ (статистически возможное при большом количестве компонентов) так и образование азеотропов и относительно стабильных комплексов способны значительно исказить ожидаемый масспектр компонента, вплоть до принятия неверного решения по его идентификации. Такая картина, как оказалось, легко наблюдается при использовании для анализа рутинных хроматомасспектрометров с разрешением в около 1 а.е.м. Для упрощения часто применяется предварительное разделение фракций

ректификацией или колоночной хроматографией [1, 4], комбинацией кристаллизации и ректификации [4], однако такой подход сильно увеличивает время и трудоемкость анализа. Как было показано ранее [5], возможным решением может быть использование реакционной и распределительной хроматографии

Целью настоящей работы является анализ типичных фракций коксохимического производства с использованием реagentной обработки образцов.

Экспериментальная часть

Использована фосфорная кислота 100% весовых, полученная растворением P_2O_5 в товарной кислоте с последующим титрованием для установления точной концентрации (аналогично [5]). Приготовленные образцы выдерживались в течение 1 месяца для установления равновесия.

Исходные образцы анализируемых фракций были получены из процессов коксохимических производств и представляют собой «мгновенные снимки» состава соответствующих фракций. Мы анализировали инден-кумароновую фракцию (ИКФ), «сырой бензол», компонент моторного топлива ароматический (КМТА) и «легкое масло».

Анализ проводился на газовом хроматографе (ГХ) Agilent 6890N, колонка HP-5 в режиме программирования температуры. Вводимый объем 0,2 мкл, ввод с делением потока (split) 1:100, температура испарителя 250°C, давление 9,14 МПа, линейный разогрев от 40 до 320°C с плато в 1 мин. в начале и в конце измерения, поток газа-носителя 2 мл/мин, его средняя скорость — 33 см/сек, детектор ДИП 300°C. Интегральные интенсивности сигналов, приведенные в работе, получены на ДИП. Хроматомасспектрометрический анализ проведен на приборах Thermo Scientific Trace GC Ultra проводился в тех же условиях, что и ГХ ДИП, ввод с делением потока 1:120.

Каждый образец анализировался:

1. без предварительной обработки;
2. после обработки водой (однократная экстракция 1:1 по объему, разделение фаз — центрифуга, 1000 об/мин). Отмывка водой представляется разумной мерой предосторожности перед ГХ анализом коксохимических фракций, часто загрязненных кислыми продуктами, способными резко сократить жизнеспособность колонки;
3. после обработки 100% фосфорной кислотой. Процедура аналогична описанной в [5].

Информация об изменении состава образцов после обработки кислотой использовалась для логического анализа данных МС и позволила заметно увеличить достоверность определения компонентов.

К сожалению, разрешающая способность доступных масспектрометрических датчиков низкого разрешения не всегда позволяет сделать выбор между позиционными изомерами. Мы не всегда делали предположения, основанные на температурах кипения, и для таких сигналов обычно представили обобщенные названия соединений.

Относительное содержание приводится по методу внутренней нормализации, в качестве внутреннего стандарта использован толуол. Это обычная практика при анализе сложного образца, при необходимости

уточнения содержания конкретного компонента его легко получить из известной концентрации толуола и экспериментальной относительной чувствительности.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 приведено содержание компонентов анализированных фракций в виде относительных величин и абсолютная концентрация толуола в каждом образце, полученное на основании анализа исходных и отмытых фосфорной кислотой образцов.

Таблица 1. Относительное содержание компонентов коксохимических фракций

Время удерживания, мин	Анализируемая фракция				Вещество
	ИКФ	Сырой бензол	КМТА	Легкое масло	
1,68		0,0031			ацетонитрил
1,91	0,473	0,0265	0,0133		циклопентадиен
2,42	0,309	4,01	3,73	0,078	бензол
2,45		0,0105	0,0095		тиофен
2,76		0,0063			метилциклогексан
2,89	0,476	0,0075	0,0075	0,149	пиридин
3,08	1,00	1,00	1,00	1,00	толуол
3,41	0,340		0,0023	0,058	2-метилпиридин
3,75	1,27	0,0092	0,0116	0,465	этилбензол
3,82	21,5	0,269	0,310	6,367	м- и п-ксилолы
3,86	0,438	0,0031	0,0017	0,069	нафтохинон
4,00	12,5	0,0707		2,66	о-ксилол
4,47	4,48	0,0052			этилтолуол
4,52	12,6	0,0148			1,3,5-триметилбензол
4,57	2,78				фенол
4,66	1,43				метилстирол
4,72	22,3				н-декан
4,70	12,6	0,0308		0,279	1,2,4-триметилбензол
4,85	0,264	0,0138		0,008	бензофуран
4,91	3,08				1,2,3-триметилбензол
4,94	7,15	0,0021	0,0034	0,045	индан
5,06	73,5	0,126	0,0046	0,201	инден
5,96		0,343	0,0356	0,013	нафталин
7,11		0,0269		0,011	метилнафталины
Концентрация толуола, г/л	4,30	140	170	105	
Массовый процент идентифицированных компонентов	90	96	95	95	

Полученные результаты качественно совпадают с литературными данными. Например, по [5] для сырого бензола соотношение бензол/толуол 5/1 (табл. 1 — 4/1), бензол 55–80% общей массы (табл. 1 — 67%), сумма ксилолов 4–7% (табл. 1 — 5,6%), триметилбензолы 0,3–0,7% (табл. 1 — 1%), пиридины 0,1% (табл. 1 — 0,13%). Однако, в исследованных образцах основным непредельным компонентом является не циклопентадиен [5], а инден.

Отмывка образцов фосфорной кислотой позволила просто и эффективно определить основные примеси, в частности, подтвердить идентификацию метилпиридина. Во всех случаях при отмывке фосфорной кислотой наблюдалось практически полное удаление из образцов азотистых оснований, циклопентадиена, тиофена и систематическое падение относительного содержания нафтохинона. Интересно, что при этом относительное содержание пары индан/инден практически не меняется. Отсутствие влияния кислоты на

относительную концентрацию и сравнение со свидетелем подтвердили достоверность идентификации декана в инден-кумароновой фракции.

Упрощение хроматограммы после отмывки фосфорной кислотой заметно облегчило количественный анализ состава. С фосфорной кислотой как реагентом не наблюдался характерный для использования серной кислоты «всплеск» низкомолекулярных продуктов алкилирования/деструкции. Для ряда компонентов заметно выросла достоверность МС идентификации, например, для бензофурана с 55 до 97%.

При анализе влияния времени обработки образца фосфорной кислотой мы обнаружили рост ряда сигналов в области больших времен удерживания. Два из них, при 9,71 и 9,99 минутах оказались относящимися к 2- и 4-инденилфенолам (рис. 1), при этом по абсолютной величине скорость убывания сигнала фенола с ростом времени обработки кислотой и рост названных пиков оказались близки.

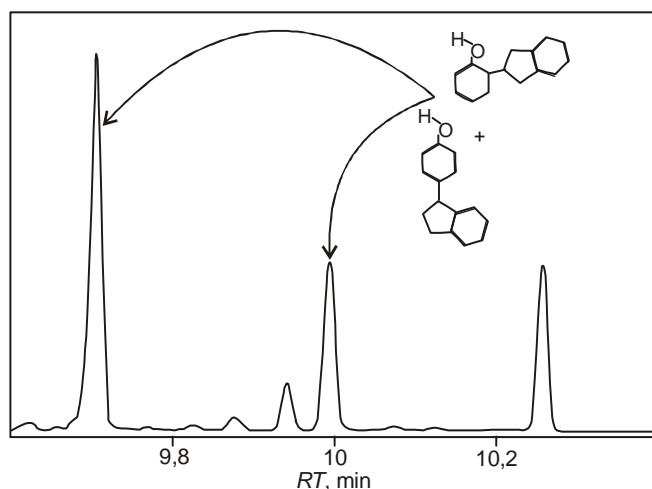


Рис.1. Положение сигналов инденилфенолов на хроматограмме

В препаративном эксперименте при обработке смеси фенола и индена (1:1) при температуре 20°C фосфорной кислотой и последующей экстракции продуктов мы получили практически количественный выход обоих изомеров. Ранее синтез этих продуктов был описан в [6] на цеолите, пропитанном фосфорной кислотой, но при 130–170°C и с выходом в 55%.

Эта реакция представляет удобный способ верификации компонентов системы. Следует

отметить селективность процесса: ни непосредственно в образцах, ни в препаративном варианте мы не обнаружили продуктов двойного алкилирования.

Выводы

Методом реакционной газовой хроматографии проведен анализ фракций коксохимического производства.

Показано, что фосфорная кислота является эффективным кислотным агентом для предобработки образцов при газохроматографическом анализе сложных смесей, в частности, коксохимического происхождения. С ее помощью достигается эффективное удаление азотистых оснований (и ряда других компонентов) и заметное упрощение системы, позволяющее получить большую достоверность определения индивидуальных компонентов.

В присутствии фосфорной кислоты наблюдали алкилирование фенолов инденом, дающее характерные производные.

Литература

1. Лебедева М.А. Хроматографическое определение химического состава тяжелых смол пиролиза / М.А.Лебедева, В.Д.Колесник, В.И.Машуков, А.В.Егоров // Известия Томского политехнического университета. — 2010. — Т. 316, № 3. — С. 102–105.
2. Павлович О.Н. Состав свойства и перспективы переработки каменноугольной смолы. // ГОУ Екатеринбург: ВПО УГТУ–УПИ. — 2006 — 41 с.

3. Mansfield C.T. Petroleum and Coal. / C.T.Mansfield, B.N.Barman, J.V.Thomas, A.K.Mehrotra, J.M.McCann // Anal. Chem. — 1999. — Vol.71, № 12. — P. 81–108.

4. Zubkova V. Chromatographic methods and techniques used in studies of coals, their progenitors and coal-derived materials // Anal Bioanal Chem. – ASAP:DOI 10.1007/s00216-010-4328-x 17 p.

5. Islas C.A. 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. / C.A.Islas, I.Suelves, J.F.Carter, W.Li, T.J.Morgan, A.A.Herod, R.Kandiyoti. // Rapid Communications in Mass Spectrometry/ — 2009. — Vol.16. — № 8. — P. 774–784.

6. Catalytic arylation and alkylation of phenol with components of the 130–170 °C fraction of pyrolysis products. / Ch.K.Rasulov, A.G.Azizov, V.G.Mirzoev, R.K.Azimova, S.I.Abasov, S.Z.Alieva. // Petroleum Chemistry. — 2009. — Vol. 49, №. 5. — P. 377–380.

© Луцык А.И., Портнянский В.Ю., Суйков С.Ю.,
Денисенко Ю.И., Иващенко Е.Ю., 2011

Надійшла до редколегії 14.12.2010

УДК 662.741.355.002.5

А.В. Голубев, Е.И. Збыковский, О.Ю. Голуб (ГБУЗ «Донецкий национальный технический университет»)

АНАЛИЗ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА В СЛОЕ КОКСА

Приводится система дифференциальных уравнений и краевых условий, описывающих конвективный теплообмен в слое кокса. На основании аппарата теории подобия решение этой системы представляется в виде безразмерных комплексов. Проведен анализ полученного решения. Отброшены факторы, не влияющие на величину коэффициента теплоотдачи в условиях промышленных установок. Показано, что для получения экспериментальных данных, пригодных для использования в промышленных условиях, необходимо строгое соблюдение предпосылок, лежащих в основе вывода конечной зависимости для определения коэффициента теплоотдачи.

Ключевые слова: сухое тушение кокса, коэффициент теплоотдачи, конвективный теплообмен, экспериментальная зависимость, теория подобия, физическое моделирование.

Сухое тушение кокса позволяет существенно повысить энергетическую эффективность коксового производства с одновременным значительным улучшением качества кокса и уменьшением вредных выбросов по сравнению с мокрым тушением. Наибольшее распространение в мире получили установки сухого тушения кокса конструкции (УСТК) ГИПРОКОКСа. В основу работы этих агрегатов положен конвективный теплообмен между охлаждающим газом и горячим коксом. Для конвективного теплообмена коэффициент теплоотдачи является фундаментальным параметром. Коэффициент теплоотдачи в значительной степени определяет развитие большинства промышленных процессов химической технологии. Поэтому при проектировании и контроле