

**Московский государственный университет
имени М. В. Ломоносова**

Химический факультет

Кафедра химии нефти и органического катализа

Утверждено методической
комиссией кафедры химии
нефти и органического катализа

**ПОСОБИЕ К ПРАКТИЧЕСКИМ РАБОТАМ В СПЕЦПРАКТИКУМЕ ПО
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКЕ И НЕФТЕХИМИИ**

Москва 2025

Авторы: А.В.Акопян, Н.В.Арзьева, С.В.Егазарьянц, Е.А.Есева,
А.В.Вутолкина, А.П.Глотов, Д.Н.Горбунов, С.В.Кардашев, Л.А.Куликов,
Д.А.Макеева, Е.А.Ролдугина, А.В.Сафронихин М.А.Таланова,
А.В.Хорошутин, И.И.Шакиров, В.А.Ярчак

Редакторы: Э.А.Караханов, А.В.Анисимов, М.Ю.Таланова

Оглавление

Предисловие	4
Задача 1. Определение структурных характеристик пористых органических полимеров методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота	5
Задача 2. Определение качественного состава сложной смеси углеводородов с использованием индексов удерживания (индексов Ковача)	19
Задача 3. Исследование химии поверхности твердых тел методом ИК - спектроскопии	24
Задача 4. Хроматографическое определение группового и компонентного состава углеводородов нефтяных фракций и продуктов их переработки	36
Задача 5. Определение квантового выхода флуоресценции конденсированных ароматических соединений относительным методом	51
Задача 6. Алкилирование фенолов в присутствии катализаторов на основе мезопористых материалов	60
Задача 7. Аэробное каталитическое обессеривание модельной смеси, содержащей дибензотиофен, в присутствии катализаторов на основе полиоксометаллатов типа Андерсона	68
Задача 8. Гидроформилирование олефинов.....	72
Задача 9. Определение содержания метиловых эфиров жирных кислот в дизельном топливе.....	83
Задача 10. Гидрокрекинг вакуумного газойля на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора.....	100
Задача 11. Окислительное обессеривание углеводородных фракций пероксидом водорода.....	121
Задача 12. Каталитическая гидродеоксигенация компонентов бионефти в реакторе периодического действия	128
Задача 13. Каталитический крекинг нефтяного сырья	137

Предисловие

Катализу и нефтехимии принадлежит одна из ключевых ролей в обеспечении общества огромным ассортиментом необходимых продуктов и материалов, а также сырьем для производства большинства органических веществ. На каталитических процессах основаны такие важные отрасли как переработка нефти и природного газа, синтез каучука, получение углеродных материалов, смол, волокон, пластмасс, синтез метанола и других спиртов, производство мономеров, а также другие многотоннажные производства. Катализ является основой биохимических процессов в живых организмах и других природных химических процессов, а гомогенные и гетерогенные нефтехимические процессы обеспечивают прогресс во многих отраслях промышленного производства. Специалистам в области нефтехимии и катализа принадлежит большая роль в разработке новых и совершенствованию существующих процессов, создании новых эффективных и селективных гомогенных и гетерогенных катализаторов и каталитических систем, позволяющих осуществлять химические превращения с меньшими затратами энергии и реагентов, процессов переработки альтернативных нефти источников углеводородного сырья в ценные продукты и материалы. При проведении таких исследовательских и технологических работ важная роль отводится пониманию механизмов каталитических процессов и использованию опыта живой природы. Подготовка специалистов в области катализа и нефтехимии, обладающих глубокими теоретическими знаниями и устойчивыми практическими навыками, имеет большое значение для реализации задач, стоящих перед нефтегазовым комплексом России.

Кафедра химии нефти и органического катализа химического факультета МГУ осуществляет в рамках специалитета и магистратуры подготовку специалистов по специализации «нефтехимия», учебные планы которой включают различные дисциплины, охватывающие все необходимые аспекты получения и изучения свойств катализаторов, теоретических основ процессов нефтепереработки и нефтехимического синтеза. Успешному усвоению этих дисциплин способствует прохождение специального практикума по нефтепереработке и нефтехимии, закрепляющего теоретические знания и практические навыки в рамках учебной специализации.

Определение структурных характеристик пористых органических полимеров методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота

Авторы: кандидат химически наук Л.А. Куликов, кандидат химических наук Д.А. Макеева

Задача содержит теоретические основы метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, используемого для определения структурных характеристик пористых материалов, рекомендации для практической отработки методики определения удельной площади поверхности и объема пор твердых носителей гетерогенных катализаторов и приобретение студентами навыков обработки и анализа полученных экспериментальных данных.

Содержание

1. Теоретическая часть
2. Экспериментальная часть
 - 2.1 Аппаратура
 - 2.2 Проведение эксперимента
 - 2.2.1 Дегазация образца
 - 2.2.2 Создание файла для образца
 - 2.2.3 Проведение измерения
3. Составление отчета
4. Контрольные вопросы
 - 4.1 Тест-допуск к выполнению работы
5. Литература

1. Теоретическая часть

Метод низкотемпературной адсорбции–десорбции азота – одного из мощнейших инструментов для определения структурных характеристик твердых пористых материалов, в том числе носителей гетерогенных катализаторов. В последние годы все большее внимание исследователей в области гетерогенного катализа привлекают пористые органические полимеры. Высокая удельная площадь поверхности и развитая пористость данных материалов открывают широкие перспективы их использования в качестве носителей для наночастиц или комплексов переходных металлов. Низкотемпературная адсорбция-десорбция азота позволяет определять различные текстурные характеристики пористых органических полимеров, в частности, удельную площадь поверхности, общий объем пор, их распределение по размерам и формам и т.д. Процедура заключается в регистрации равновесной изотермы адсорбции-десорбции азота на поверхности исследуемого материала при температуре жидкого азота (77 К) и дальнейшей обработке полученных данных с помощью различных теоретических моделей.

Адсорбция как явление – это увеличение концентрации вещества в поверхностном слое на границе раздела фаз по сравнению с его концентрацией в объеме. Поглощаемое вещество (в данной работе – азот) в адсорбированном состоянии называется *адсорбатом*, а в объеме – *адсорбтивом*. Фаза, образующая границу раздела (пористый полимер), – это *адсорбент*.

Для пористых материалов поверхность может быть разделена на *внешнюю* и *внутреннюю*. С одной стороны, внешняя может быть определена, как поверхность вне пор, в таком случае внутренняя – это поверхность всех стенок пор. В случае микропористых материалов внешней поверхностью считают ту, что не относится к микропорам. Следует отметить, что на практике, какое бы определение не было выбрано, необходимо принимать во внимание распределение пор по размерам и формам, а также метод оценки данных характеристик. Поскольку доступность поры зависит от размера и формы молекул адсорбата, значения внутренней площади поверхности и объема пор могут зависеть от их упаковки и молекулярно-ситовых эффектов. *Пористость*

определяется как отношение общего объема пор к объему всей частицы или агломерата, а *удельная поверхность* – как отношение поверхности материала к его массе.

Основной величиной, которая позволяет проводить расчеты удельной поверхности, является емкость монослоя (или максимальная адсорбция). В частности, полную адсорбцию вещества на поверхности твердого адсорбента с давлением пара того же вещества над поверхностью связывает *уравнение Ленгмюра*. Речь в нем идет о монослойной адсорбции, то есть вещество может покрывать поверхность только одним слоем:

$$a = a_m \times \theta = a_m \times \frac{K_p \times p}{1 + K_p \times p}, \quad (1)$$

где a – адсорбция, a_m – адсорбция, соответствующая полному заполнению монослоя адсорбентом (емкость монослоя), K_p – Экспериментальная константа адсорбции, θ – доля занятых адсорбционных центров.

На практике, однако, при проведении адсорбции азота или других физически адсорбирующихся газов (Ar, Kr) мономолекулярная адсорбция, описываемая теорией Ленгмюра, не реализуется и заполнение поверхности не ограничивается монослоем. В этом случае для расчета емкости монослоя, а в дальнейшем и удельной поверхности, применяют метод, предложенный Брунауэром, Эмметом и Теллером (БЭТ). Уравнение БЭТ связывает адсорбцию вещества на поверхности с давлением пара того же вещества над поверхностью и описывает полимолекулярную адсорбцию. Модель БЭТ является развитием модели Ленгмюра и приспособливает ее постулаты для случая, когда на поверхности образуется несколько слоев адсорбата. В основе метода БЭТ лежат следующие положения:

- все адсорбционные центры на поверхности твердого тела энергетически идентичны;
- на одном адсорбционном центре может адсорбироваться только одна молекула адсорбата;
- молекулы газа могут адсорбироваться на поверхности твердого тела в виде слоев, количество которых не ограничено и заполнение слоев не обязательно происходит
- отсутствует взаимодействие между любыми соседними адсорбированными молекулами;
- для первого адсорбционного слоя справедлива теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра;
- второй и последующие слои образуются за счет конденсации газа;
- адсорбция газа протекает равновесно.

Использование метода БЭТ позволяет вычислить величину емкости монослоя в случае полимолекулярной адсорбции:

$$\frac{1}{a \times (1 - p/p_0)} = \frac{1}{a_m C \times p/p_0} + \frac{C - 1}{a_m C}, \quad (2)$$

где a – адсорбция, a_m – емкость монослоя, p – равновесное давление, p_0 – давление насыщенных паров адсорбата при температуре адсорбции, C – константа БЭТ, характеризующая энергию адсорбции первого адсорбируемого слоя, т.е. взаимодействие адсорбата и адсорбента. В данном уравнении измеримые величины – это адсорбция (a) и отношение давлений (p/p_0). Уравнение БЭТ может быть представлено в линейной форме:

$$y = \frac{1}{a_m C} x + \frac{C - 1}{a_m C}, \quad (3)$$

с помощью которой на основе экспериментальных значений определяют S и a_m . С практической точки зрения, в случае использования азота в качестве адсорбата линейный участок данной зависимости наблюдается в области относительных давлений p/p_0 от 0.05 до 0.35. Для микропористых материалов этот участок сдвигается к более низким давлениям. Константа a_m позволяет определить площадь поверхности образца Ω :

$$\Omega = \frac{s \times a_m \times N_A}{M}, \quad (4)$$

где s – эффективная площадь, занимаемая одной молекулой адсорбата ($s(N_2) = 16.2 \times 10^{-20} \text{ м}^2$), M – молекулярная масса адсорбата. Удельная площадь поверхности в таком случае:

$$S_{\text{уд}} = \frac{\Omega}{m} \quad (5)$$

Вид получаемой экспериментальной изотермы адсорбции зависит от пористости образца и характера взаимодействия адсорбат-адсорбент. По размеру пор материалы делятся на:

- микропористые (с порами шириной менее 2 нм);
- мезопористые (от 2 до 50 нм);
- макропористые (более 50 нм).

Термин *нанопоры* охватывает все приведенные выше категории, но с верхним пределом в 100 нм. На рис. 1 представлены основные типы изотерм адсорбции–десорбции по классификации ИЮПАК.

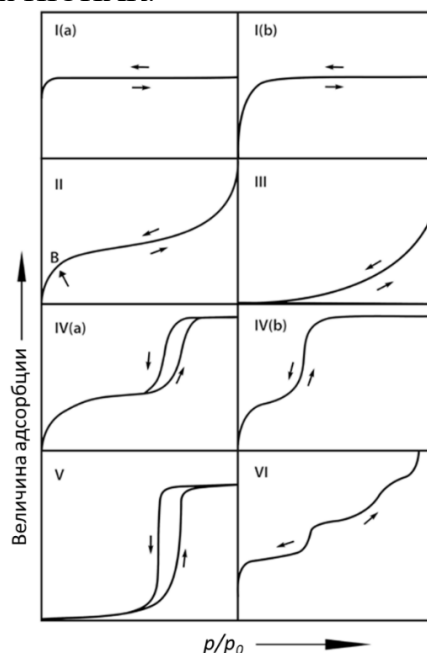


Рис. 1. Основные типы изотерм адсорбции–десорбции.

Обратимые изотермы *I типа* характерны для микропористых материалов, обладающих относительно небольшими внешними поверхностями (например, некоторых активированных углей, пористых оксидов и цеолитов типа молекулярных сит). Данные изотермы выгнуты относительно оси p/p_0 , величина адсорбции стремится к предельному значению, которое зависит скорее от доступного объема микропор, нежели от внутренней площади поверхности. Резкое поднятие при очень низких p/p_0 возникает благодаря усилению взаимодействий адсорбат-адсорбент в узких микропорах (размеров молекулы), приводящих к заполнению микропор уже при крайне низких p/p_0 . Изотермы *Типа I(a)* характерны для микропористых материалов с крайне узкими порами

(шириной менее ~ 1 нм); *Тип I(b)* встречается у материалов с более широким распределением пор по размерам, включающим в себя широкие микропоры и иногда даже узкие мезопоры ($< \sim 2.5$ нм).

Обратимые изотермы *II типа* характерны для непористых или макропористых адсорбентов, для которых моно- и многослойная адсорбция протекают неограниченно вплоть до высоких значений p/p_0 . Точка В – начало средней, почти линейной части графика – обычно характеризует заполнение монослоя. При $p/p_0 = 1$ толщина адсорбированных слоев растет безгранично. В случае изотермы *III типа* точки В нет, следовательно, нельзя определить момент заполнения монослоя. Взаимодействия адсорбат-адсорбент относительно слабы, адсорбированные молекулы собираются в кластеры вокруг некоторых участков поверхности. В отличие от изотермы II типа, величина адсорбции остается конечной при давлении насыщения ($p/p_0 = 1$).

Изотермы *IV типа* наблюдаются для мезопористых адсорбентов (оксидных гелей, промышленных адсорбентов и мезопористых молекулярных сит). Характер адсорбции в мезопорах определяется взаимодействиями адсорбат-адсорбент и взаимодействиями молекул в конденсированной фазе. В данном случае, за изначальной моно- и многослойной адсорбцией на стенках мезопор, которая аналогична соответствующей части кривой изотермы *II типа*, следует конденсация газа в порах при давлениях p меньших, чем давление насыщения p_0 . Отличительная особенность изотерм *IV типа* – плато насыщения различной длины, которое иногда сводится к простой точке перегиба. Для изотерм *типа IVa* капиллярная конденсация сопровождается гистерезисом на кривой. Для этого ширина пор должна быть больше определенной критической ширины, которая зависит от адсорбционной системы и температуры (для азота в цилиндрических порах при 77 К гистерезис наблюдается для пор шире ~ 4 нм). Для адсорбентов с мезопорами меньшей ширины характерны обратимые изотермы типа *IVb*.

Форма изотерм *V типа* в области низких значений p/p_0 очень похожа на тип III, что связано с относительно низкими взаимодействиями адсорбат-адсорбент. При высоких p/p_0 наблюдается конденсация. Изотермы данного типа характерны для адсорбции воды на гидрофобных микропористых и мезопористых сорбентах. Обратимые ступенчатые изотермы *VI типа* отражают послойную адсорбцию на высоко упорядоченных непористых поверхностях. Высота ступени показывает емкость каждого адсорбированного слоя, а ее наклон зависит от системы и температуры.

Следует отметить, что в зависимости от размера и формы пор в материале адсорбат в процессе адсорбции претерпевает различные превращения. Воспроизводимые петли гистерезиса, которые располагаются в областях многослойной адсорбции на кривых изотерм, связывают с процессами капиллярной конденсации. Форма гистерезиса связана с метастабильностью адсорбции или структурными эффектами. В открытых порах (например, цилиндрической геометрии), отложенная конденсация – результат метастабильности адсорбированного слоя. Таким образом, для совокупности таких пор адсорбционная ветвь петли гистерезиса не находится в термодинамическом равновесии. Во время испарения нуклеация не происходит, поэтому стадия десорбции эквивалентна обратимому переходу жидкость-пар. Если поры наполнены жидкообразным конденсатом, термодинамическое равновесие устанавливается на десорбционной ветви. Структурные факторы играют роль, например, для материалов с бутылкообразными порами, для которых процессы, протекающие в течение адсорбции, будут зависеть от ширины «горлышка» поры.

Типы петель гистерезиса представлены на рис. 2. Каждый из этих шести типов довольно тесно связан с определенными характеристиками структуры пор и зависящим от них механизмом адсорбции.

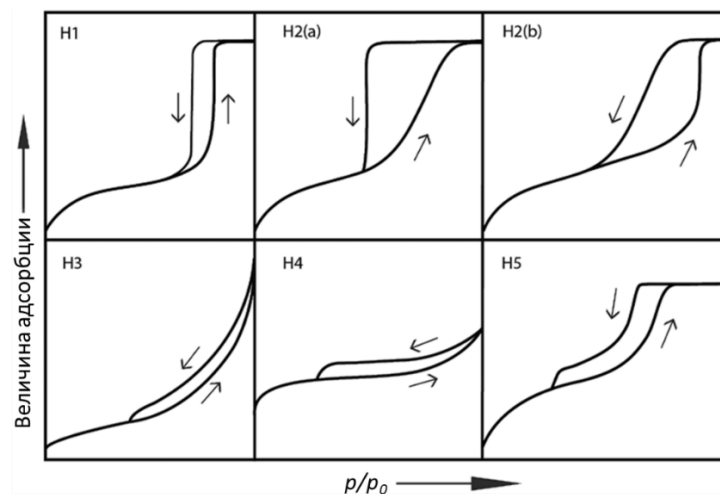


Рис. 2. Типы петель гистерезиса для изотерм адсорбции-десорбции мезопористых материалов.

Петля гистерезиса *типа H1* наблюдается для материалов с узким распределением мезопор по размерам, например, для темплатных силикатов (MCM-41, MCM-48, SBA-15) и упорядоченных мезопористых углеродных материалов. Структурные эффекты обычно минимальны, и крутая, узкая петля четко указывает на задержку конденсации для адсорбционной ветви. Однако, гистерезис типа H1 также может наблюдаться для структур с бутылкообразными порами, у которых ширина распределения размеров «горлышка» аналогична ширине распределения пор/полостей.

Петли гистерезиса *типа H2* характерны для более сложных пористых материалов, в которых важную роль играют структурные эффекты. Отличительной особенностью кривых *типа H2(a)* является крутой ход десорбционной ветви, который может быть отнесен к блокированию пор либо просачиванию адсорбата в узких областях «горлышек» пор, а также к испарению, характеризующемуся спонтанным образованием и ростом пузырьков газа в метастабильном конденсате (кавитации). Петли H2(a) наблюдаются у многих силикагелей, некоторых пористых стекол и упорядоченных пористых материалов (SBA-16). Петли типа H2(b) также связаны с блокированием пор, но характерны для материалов с более широким распределением пор.

У петель *типа H3* есть две отличительные особенности:

- адсорбционная ветвь напоминает изотерму II типа;
- низший предел десорбционной ветви обычно располагается при относительных давлениях p/p_0 , характеризующих кавитацию.

Петли данного типа характерны для материалов, состоящих из подвижных агрегатов плоских частиц (например, некоторых глин), но также если структура состоит из макропор, не полностью заполненных конденсатом. Петли *типа H4* похожи, но адсорбционная ветвь больше напоминает сочетание кривых типа I и II, более выраженное поглощение при низких p/p_0 в них связано с заполнением микропор. Петли данного типа часто обнаруживаются у агломератов кристаллитов цеолитов, некоторых мезопористых цеолитов и микро-мезопористых углеродных материалов.

Хотя петли *типа H5* довольно редки, их форма резко отличается от прочих и характеризует определенные пористые структуры, содержащие и открытые, и частично заблокированные мезопоры. Отличительной особенностью петель H3, H4 и H5 является резкий обрыв десорбционной ветви. Для азота при температуре 77К он обычно наблюдается в области $p/p_0 \sim 0.4 - 0.5$)

Важная характеристика любого пористого материала – *распределение пор по размерам*. Модель, по которой будет определяться данное распределение, зависит от того, поры какого размера в нем преобладают. Информацию о том, микропористым является материал или мезопористым, можно получить из изотерм адсорбции-десорбции.

Для исследования *микропористости* существует эмпирический метод, суть которого заключается в съемке изотерм с применением различных адсорбатов, отличающихся размером молекул. Измеряются и скорости адсорбции, и емкости. Резкий выход адсорбции на плато должен соответствовать определенному размеру микропор. Тем не менее, данный метод не учитывает очень сложное строение большинства микропористых материалов. Различные полуэмпирические методы (например, Хорвата-Кавазое для щелевых пор) склонны преуменьшать размер пор, но в некоторых случаях могут быть полезны для сравнения микропористых материалов. В настоящее время считается, что наиболее достоверную информацию для всей области нанопор дают *теория функционала плотности (DFT – density functional theory) и молекулярные симуляции*, описывающие конфигурацию адсорбированной фазы на молекулярном уровне.

DFT и метод Монте Карло стали мощными орудиями для описания адсорбции и фазового поведения газов в упорядоченных пористых структурах. Данные методы основаны на фундаментальных принципах статистической механики, применяемых к молекулярному поведению жидкостей в ограниченном пространстве. Они описывают распределение адсорбированных молекул в порах на молекулярном уровне и таким образом предоставляют точную информацию о локальном строении газа вблизи поверхности адсорбента. Потенциал взаимодействий газ-твердое вещество зависит от модели пор. Для разных классов материалов (углеродные, цеолиты и др.) разработаны модели, учитывающие различные формы пор (щелевые, цилиндрические, сферические и смешанные).

Методы, основанные на *теории нелокального функционала плотности (NLDFFT – non-local density functional theory)*, позволяют рассчитать серию теоретических изотерм $N(p/p_0, W)$ для определенной пары адсорбат-адсорбент с порами различной ширины, но заданной формы. Такая серия изотерм может рассматриваться как теоретическая основа для заданного класса систем адсорбент-адсорбат. Вычисление функции распределения пор по размерам $f(W)$ основано на решении основного уравнения адсорбционной изотермы, связывающего экспериментальную изотерму адсорбции $N(p/p_0)$ с серией теоретических изотерм адсорбции $N(p/p_0, W)$. Обычно такое уравнение выражается в форме:

$$N(p/p_0) = \int_{W_{min}}^{W_{max}} N(p/p_0, W) f(W) dW \quad (6)$$

Следует подчеркнуть, что применение данных методов позволяет довольно точно оценивать распределение пор по размерам только в случае, когда условия, в которых происходит съемка изотермы, и текстурные характеристики материала соответствуют условиям, с учетом которых была рассчитана серия теоретических изотерм. В противном случае, полученное распределение может оказаться в корне неверным. Для определения объема мезопор и их распределения по размеру используется метод Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН). Изотерма десорбции в данном случае предпочтительнее изотермы адсорбции, поскольку именно для нее процесс ближе к истинному термодинамическому равновесию. Механизм адсорбции в мезопорах описывается теорией капиллярной конденсации. Расчет размеров мезопор производится с помощью уравнения Кельвина для пор цилиндрического вида:

$$r_m = \frac{-2\gamma V_L}{RT \ln(p/p_0)}, \quad (7)$$

где γ – поверхностное натяжение азота в точке кипения (8.85×10^7 Дж/см³ при 77 К), V_L – молярный объем жидкого азота (34.7 см³/моль), T – температура кипения азота (77 К), p/p_0 – относительное давление азота, r_m – радиус пор по Кельвину (Å). Учетом соответствующие постоянные для азота:

$$r_m = \frac{4.15}{\log(p/p_0)} \quad (7a)$$

Радиус пор по Кельвину (r_m) – это радиус, при котором в порах происходит конденсация при относительном давлении p/p_0 . Поскольку перед началом конденсации имеет место некоторая адсорбция на стенках пор, r_m не является истинным радиусом, тем более что при испарении адсорбированный слой остается на стенках. Истинный радиус пор:

$$r_p = r_m + t, \quad (8)$$

где t – толщина адсорбированного слоя (Å). Эту статистическую величину можно считать равной $3.54 \times (V_{ads}/V_m)$, где 3.54 Å – толщина молекулярного слоя азота, а V_{ads}/V_m – отношение объема адсорбированного азота при данном относительном давлении к объему, необходимому для создания сплошного монослоя на непористом образце такого же состава. Один из методов оценки t основан на уравнении де-Бура:

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 + \log(p/p_0)} \right]^{1/2} \quad (9)$$

На основе модели Кельвина с учетом толщины адсорбированного слоя, определяемой по уравнению де-Бура, можно провести расчет распределения пор по размерам. В методе Баррета-Джойнера-Халенды (ВЖН) рассматривается изотерма десорбции азота и предполагается, что на каждом шаге уменьшения относительного давления происходит испарение азота из пор, размер поры соответствует определенному радиусу Кельвина. Кроме того, учитывается, что с уменьшением относительного давления уменьшается и толщина адсорбированного слоя на участках, которые доступны для десорбции азота, т.е. вся поверхность адсорбента за исключением участков, «блокированных» конденсатом. Также принимается во внимание, что при испарении азота из пор происходит увеличение площади поверхности, доступной для десорбции азота при каждом шаге уменьшения относительного давления. Исходя из этих процессов, выводятся рекурсивные уравнения, с помощью которых по экспериментальным точкам изотермы десорбции азота проводят расчет распределения пор по размерам. Вычисления распределения пор по размерам и методом ВЖН, и методом NLDFТ являются весьма трудоемкими, потому осуществляются с помощью специального программного обеспечения.

2. Экспериментальная часть

2.1 Аппаратура

Определение структурных характеристик материалов в данной работе осуществляется на автоматизированном анализаторе поверхности Micromeritics Gemini VII 2390, который в автоматическом режиме по заданной программе осуществляет регистрацию изотерм адсорбции–десорбции. К основным частям анализатора относятся: (1) измерительная станция с ячейками для пробирки с образцом (а) и для пробирки сравнения (б), дьюар с жидким азотом (в); (2) станция для дегазации образцов (рис. 3). При регистрации изотермы адсорбции-десорбции дьюар автоматически поднимается вверх, в результате чего пробирки оказываются в жидком азоте. Внутри корпуса анализатора расположены насосы, клапаны, измерители давления и управляющие блоки, которые позволяют проводить откачку и контролируемый напуск газов в пробирки. Для проведения измерений также используются весы, необходимые для определения массы образца.



Рис. 3. Вид автоматизированного анализатора поверхности Micromeritics Gemini VII 2390.

2.2 Проведение эксперимента

Предложено два образца пористых органических полимеров, например, немодифицированный и модифицированный какими-либо функциональными группами.

2.2.1 Дегазация образцов

Перед измерением изотерм адсорбции–десорбции азота необходимо провести дегазацию образцов пористых материалов.

Для этого взвешивают (до четвертого знака после запятой) пустую пробирку (m_1), после чего засыпают в нее необходимое количество образца, масса образца должна составить ~ 100 мг. Необходимо проверить, весь ли объем образца будет помещаться в печи при установке пробирки в ячейку станции дегазации. Поскольку некоторые материалы обладают малой плотностью, для измерения может потребоваться меньшее их количество, иначе большой объем образца не будет равномерно прогрет. После взвешивания пробирки с образцом (m_2) необходимо поместить в нее небольшой комочек стекловаты (не обычной!) и взвесить вновь (m_3). Использование стекловаты необходимо для защиты клапанов прибора. Наконец, пробирку помещают в один из каналов станции дегазации (3) и закрепляют с помощью специальной гайки с прокладкой. Те же самые действия необходимо повторить для второго образца. Обе заполненные пробирки поместить в холодную (!) печь. Проверить, чтобы были закрыты малые краники на шлангах между пробирками и станцией. Переключить на вакуум («Vac») тумблеры станции, соответствующие выбранным каналам. Аккуратно раскрутить малые краники на 3-4 полных оборота. После того, как давление упадет до 200–300 мм.рт.ст., установить 60°C с помощью стрелок \wedge и \vee на панели контроля температуры справа. Когда давление снизится вновь, поднять температуру на 20–30°C. Повторять операцию, пока температура не достигнет 120°C. Дегазация осуществляется в течение минимум 6 часов.

2.2.2 Создание файла для образца

На панели управления выбрать File \rightarrow Open \rightarrow Sample Information (рис. 4). В открывшемся окне в разделе «File name» ввести название образца и нажать «ОК». После этого подтвердить создание нового файла нажатием кнопки «Yes».

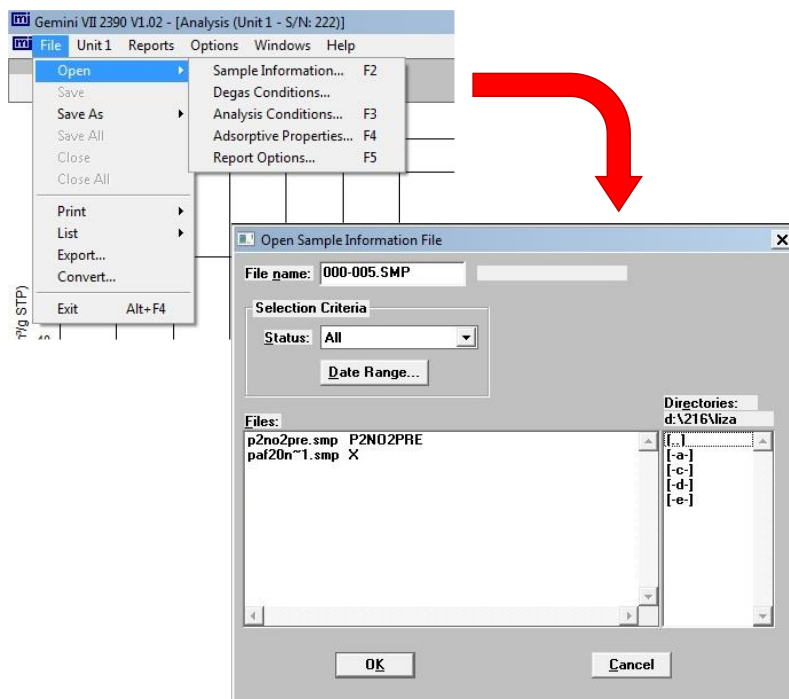


Рис. 4. Создание нового файла в окне программы.

В открывшемся окне со сведениями об образце необходимо перейти на вкладку «Analysis Conditions». В окне «Insert Predefined Pressures» установить параметры, указанные на рис. 5. В колонке «Relative Pressure» оставить максимальным значение 0.975, для чего удалить все значения выше, путем их выбора и нажатия кнопки «Delete». В область низких относительных давлений с помощью кнопки «Insert» добавить значения 0.00125, 0.0025, 0.005, 0.0075 и 0.01, а в область высоких – так, чтобы разница между точками составляла 0.1, а минимальные значения составили 0.1 и 0.05. Итоговое количество точек графика должно составить 40.

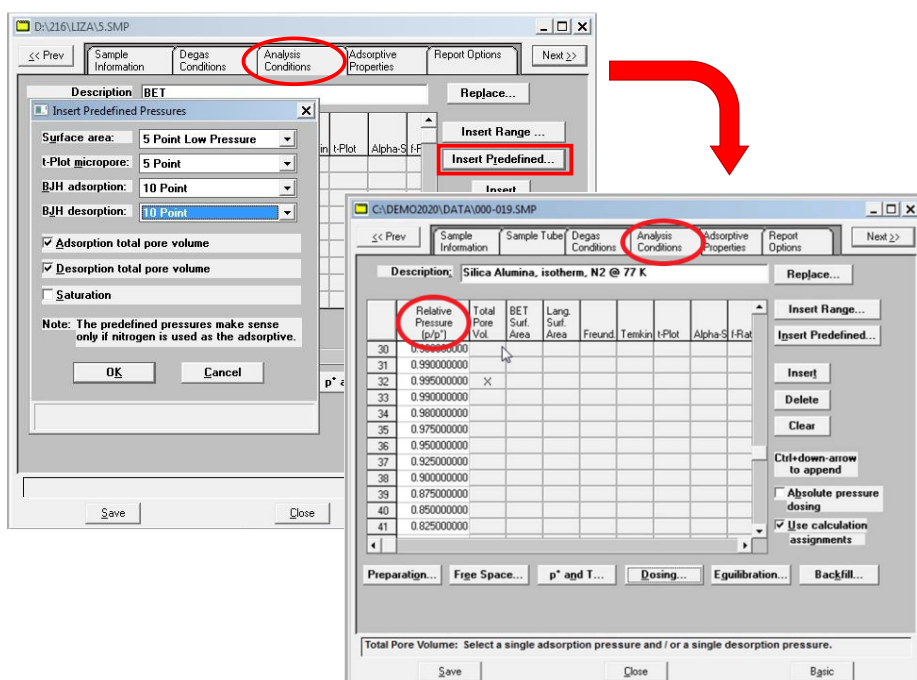


Рис. 5. Настройка параметров съемки образца.

После этого необходимо нажать кнопки «Save» и «Close». Параметры пробирок и адсорбата заданы в программе изначально.

2.2.3 Проведение измерения

После истечения времени дегазации пробирки необходимо переставить из печи в секцию «Cooling» и подождать 5 минут до полного остывания. У одной из пробирок закрыть маленький краник, соответствующий ей тумблер станции дегазации перевести в режим «Gas», снова приоткрыть краник. В данном режиме происходит заполнение пробирки азотом до атмосферного давления. Подождать примерно минуту, перевести тумблер в режим «Off», отсоединить пробирку от станции, аккуратно раскрутив гайку, закрыть малый краник. Взвесить пробирку с образцом (m_4). Произвести расчет массы образца по формуле:

$$m_s = m_2 + m_4 - m_1 - m_3$$

Для проведения измерения изотермы адсорбции–десорбции ячейку с образцом помещают в измерительную станцию и закрепляют гайкой с прокладкой аналогичным образом, как и при проведении дегазации. После этого заполняют сосуд дьюара жидким азотом. При этом следует соблюдать осторожность и обязательно (!) использовать защитные очки.

Для запуска измерений необходимо на панели управления выбрать команду Unit 1 → Start Analysis, в открывшемся окне найти созданный ранее файл. В окошке «Sample Mass» ввести полученную массу образца, после чего нажать кнопку «Start» внизу экрана. После выполнения этих действий прибор переходит к автоматической регистрации изотермы адсорбции–десорбции, что занимает обычно от двух до десяти часов (рис. 6).

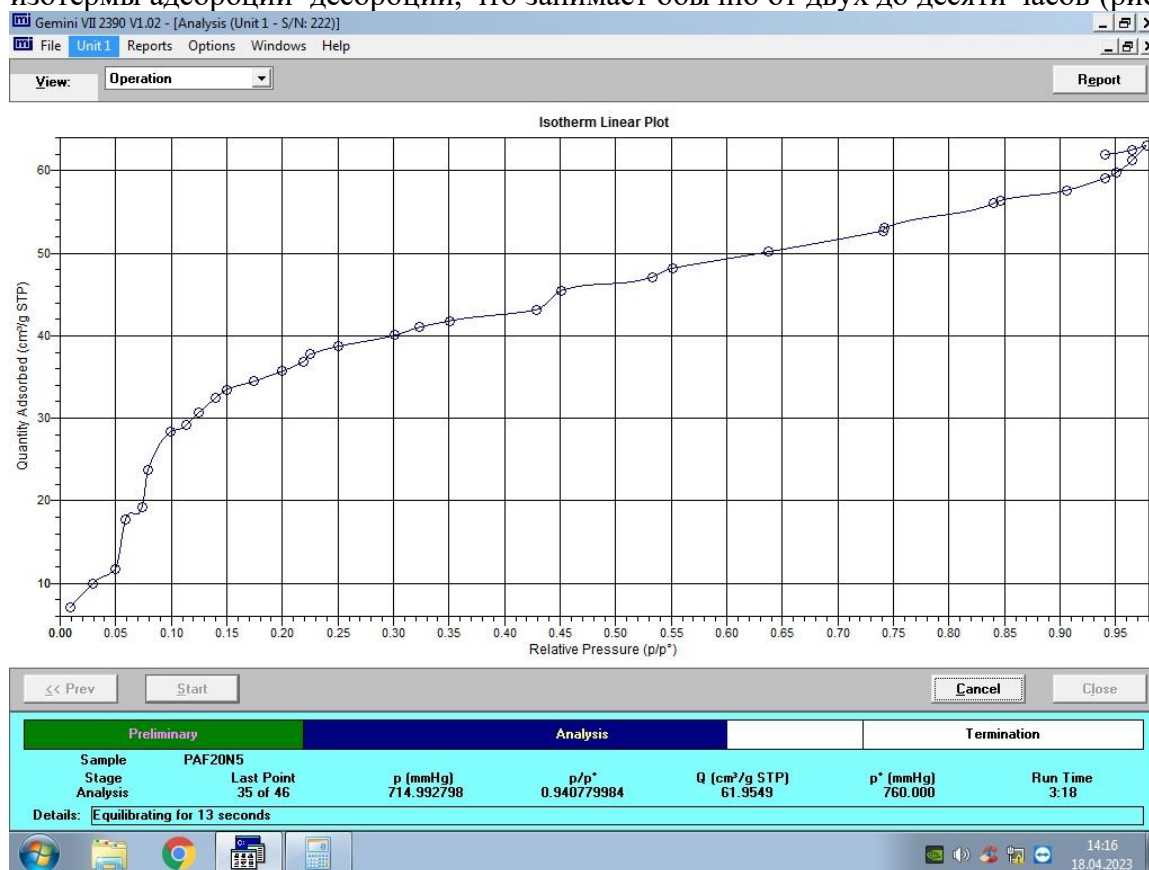


Рис. 6. Пример вида окна программы управления анализатором в режиме съемки образца.

3. Составление отчета

Результат проведения измерения программа управления анализатором представляет в виде зависимости количества поглощенного азота от относительного давления. Чтобы задать, какие текстурные характеристики будут приведены в отчете, необходимо выбрать File → Open → Sample Information. В открывшемся окне во вкладке «Report Options» в разделе «Selected Reports» галочками отметить необходимые компоненты отчета: «Summary», «Isotherm», «BET Surface Area», «BjH Desorption»,

«DFT Pore Size». Выбор щелчком компонента отчета и нажатие кнопки «Edit» слева открывает окно его настройки (рис. 7). Например, для модели ВЈН можно выбрать уравнение, по которому будет производиться расчет толщины адсорбированного слоя (де Бур, Хэлси и пр.). Для модели NLDFТ необходимо выбрать схему расчетов «N₂, 77 К, carbon slit pores» и зависимости, которые будут выведены в отчете.

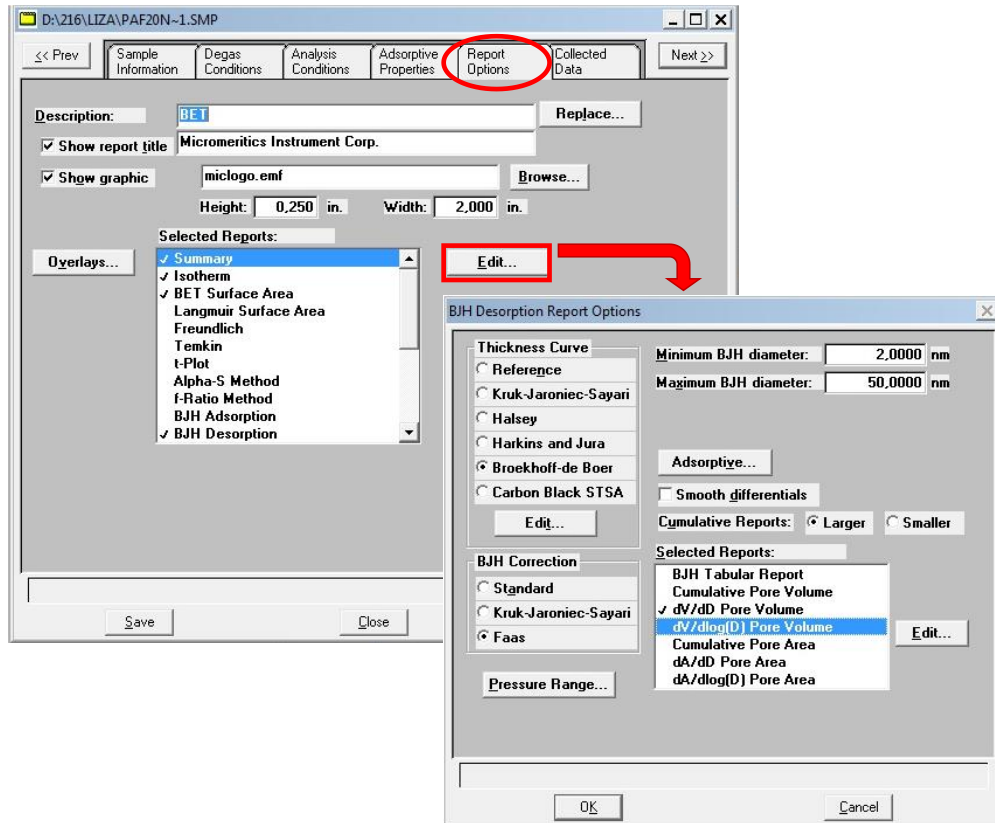


Рис. 7. Пример настройки параметров отчета.

Следует отметить, что для расчетов по моделям БЭТ и ВЈН программа выбирает точки на кривой адсорбции-десорбции автоматически, однако для ряда опций, в частности, модели NLDFТ и расчета общего объема пор пользователю необходимо выбрать требуемые значения вручную. Для этого необходимо в окне Sample Information перейти на вкладку «Collected Data». Для расчета общего объема пор необходимо во вкладке «Total Pore Vol.» отметить ячейки, соответствующие значениям относительного давления, равным 0.94. Для расчета распределения пор по модели NLDFТ в столбце «DFT Pore Size» следует вручную отметить значения относительных давлений, соответствующие адсорбционной ветви изотермы. Данную процедуру необходимо производить с каждым новым образцом.

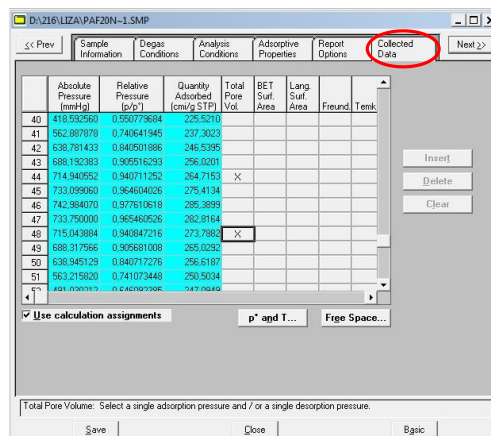


Рис. 8. Пример выбора необходимых значений во вкладке «Collected Data».

Для составления отчета на панели инструментов необходимо выбрать Reports Start Report, найти в системе файл с необходимым образцом. В открывшемся окне выбрать, какие данные будут представлены в составе отчета, нажать «ОК». Отчет выводится в отдельное окно, каждый его компонент располагается на своей вкладке, их список находится справа (рис. 9).

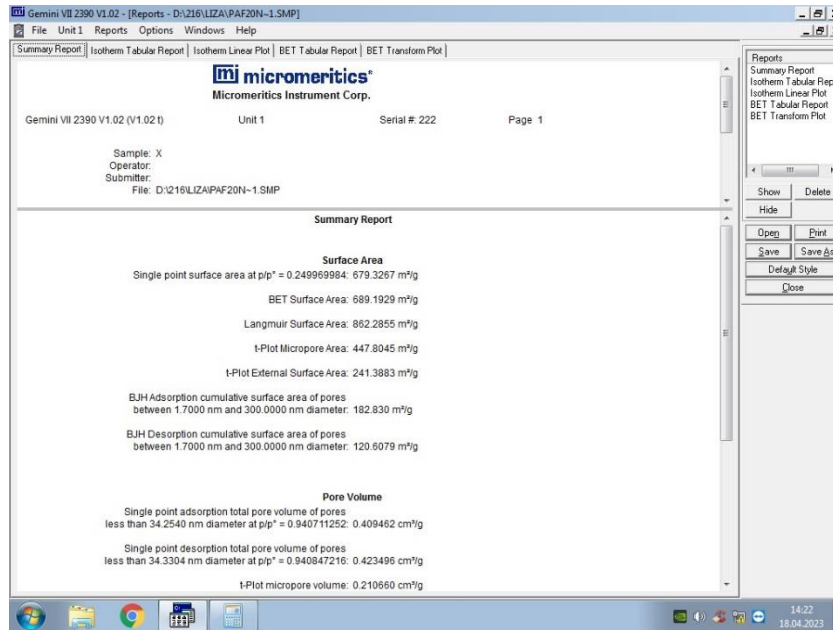


Рис. 9. Пример отчета, открытого в программе управления анализатором.

При нажатии кнопки «Save» отчет сохраняется в формате .smp, который может быть открыт только программным обеспечением прибора. Кнопка «Save As» позволяет выбрать другие форматы для сохранения отчета, в частности, .xls, который затем можно обрабатывать в программе Microsoft Excel (рис. 10).

Рис. 10. Пример отчета в программе Microsoft Excel.

Для составления отчета о проделанной работе необходимо в первом столбце выбрать значения удельной площади поверхности по модели БЭТ и общего объема пор; по данным, представленным в разделе «Isotherm Linear Plot», построить график изотерм адсорбции-десорбции азота. Для получения данных о распределении пор по размерам необходимо построить графики по значениям, представленным в разделах отчета «BJH Desorption dV/dD Pore Volume» для модели BJH и «Differential Pore Volume vs. Pore Width» в случае модели NLDFT.

Результаты лабораторной работы необходимо представить в виде отчетов для двух материалов, включающих в себя графики изотерм адсорбции-десорбции, значения удельной площади поверхности по БЭТ и общего объема пор, а также графики распределения пор по размерам. По полученным данным дать заключение о текстурных

характеристиках пористых органических полимеров, сравнить материалы между собой и сделать выводы о влиянии модификации на структуру.

4. Контрольные вопросы

1. Дать определения понятиям: адсорбат, адсорбент, удельная поверхность материала.
2. Чем обусловлено разделение структур на микро-, мезо- и макропористые? Как будут выглядеть изотермы адсорбции для этих веществ?
3. Какие процессы описывает уравнение ВЕТ? В каком диапазоне давлений лежит преимущественно участок линейности уравнения ВЕТ и почему?
4. Какие модели используются для оценки микропористости?
5. Каким процессам соответствует модель Баррета-Джойнера-Халенды? Почему модель ВЖН не применима к микропорам?

4.1 Тест-допуск к сдаче результатов работы

1. Адсорбция – это...
 - увеличение концентрации вещества в поверхностном слое на границе раздела фаз по сравнению с его концентрацией в объеме
 - объемное поглощение газообразного вещества конденсированной фазой
 - процесс накопления одного вещества на поверхности или в объеме другого вещества, происходящий за счёт действия сил химической связи
 - процесс переноса вещества с поверхности раздела фаз в объём фазы
2. Поглощаемое вещество в адсорбированном состоянии это:
 - адсорбент
 - адсорбтив
 - адсорбат
 - сорбент
3. В какой области давлений находится линейный участок уравнения БЭТ?
 - 0.05–0.35
 - 0.05–0.95
 - 0.35–0.75
 - 0.05–0.15
4. Какие текстурные характеристики материалов нельзя определить методом низкотемпературной сорбции/десорбции азота?
 - площадь поверхности
 - параметры элементарной ячейки
 - размер пор
 - объем пор
 - положение структурных элементов относительно друг друга
5. Точка В на изотерме II типа характеризует:
 - заполнение монослоя
 - начало капиллярной конденсации
 - заполнение микропор
 - наличие мезопор
6. Какие методы используются для определения объема мезопор и их распределения по размеру:
 - Баррета–Джойнера–Халенды
 - Ховарта–Кавазое

- эмпирический метод, основанный на съемке изотерм с применением различных адсорбатов, отличающихся размером молекул

- NLDFT

7. Метод NLDFT основан на:

- серии теоретических изотерм $N(p/p_0, W)$ для определенной пары адсорбат-адсорбент с порами различной ширины, но заданной формы

- рекурсивных уравнениях, опирающихся на модель Кельвина и учитывающих толщину адсорбированного слоя

- серии теоретических изотерм $N(p/p_0, W)$ для любых пар адсорбат-адсорбент с порами различной ширины, но заданной формы

- серии теоретических изотерм $N(p/p_0, W)$ для определенной пары адсорбат-адсорбент с порами различной ширины и формы

8. Метод NLDFT применим:

- в случае соответствия условий съемки изотерм и текстурных характеристик материалам параметрам, для которых получена серия теоретических изотерм

- в случае соответствия условий съемки изотерм и условий, для которых получена серия теоретических изотерм

- в случае соответствия формы пор, заданной при получении серии теоретических кривых, с параметрами изучаемого материала

- в любом случае

5. Литература

1. Коробов, М.В. Физическая химия. Часть 1 - Адсорбция на границе газ-твердое. Модель Ленгмюра [Электронный ресурс] / М.В. Коробов. — Электрон. журн. — teach-in, 2019.

2. Толмачев А. М. Адсорбция газов, паров и растворов: Монография. – М. «Издательская группа «Граница», 2012. – 241 с.

3. Adsorption by Powders and Porous Solids / [Rouquerol J. et al.] – 2nd edition. – London: Academic Press, 2013. – 646 p.

4. Thommes M., Kaneko K., Rouquerol J., Sing K. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). // Pure Appl. Chem. – 2015. – № 87. – P. 1051-1069.

Определение качественного состава сложной смеси углеводов с использованием индексов удерживания (индексов Ковача)

Автор: кандидат химических наук С.В. Кардашев.

Задача содержит теоретические основы метода газовой хроматографии применительно к анализу смесей углеводов, а также материалы и рекомендации для практической отработки методики определения качественного состава сложной смеси углеводов с использованием индексов удерживания.

Содержание

1. Теоретическая часть
2. Экспериментальная часть
 - 2.1 Цель и содержание работы
 - 2.2 Выполнение измерений
3. Контрольные вопросы
4. Литература

1. Теоретическая часть

Исторически одной из наиболее дискуссионных проблем в газовой хроматографии являлся выбор наилучшего способа выражения данных по удерживанию отдельных компонентов анализируемой смеси веществ. Многочисленные комитеты (например, IUPAC) и отдельные авторы занимались поисками такого способа представления данных об удерживании, который наиболее полно позволил бы сделать публикуемые результаты доступными для всеобщего использования. Большинство рекомендаций по этому вопросу можно объединить в две основные группы. К первой группе относятся предложения, связанные с использованием удельного объема удерживания. Понятие удельного объема удерживания было введено Литтлвудом и сотрудниками для того, чтобы сделать данные по удерживанию независимыми от таких экспериментальных величин, как температура анализа, количество жидкой фазы в колонке, скорость газ-носителя, градиент давления в колонке. Однако этот параметр не нашел применения на практике в основном по следующим причинам: а) для расчета удельных объемов удерживания необходимо знать величины, которые, вообще говоря, точно неизвестны и могут меняться в ходе использования колонки (например, количество жидкой фазы); б) удельный объем удерживания не имеет наглядного характера, так как он всегда относится к 0° , поэтому нельзя непосредственно выразить зависимость величины удерживания от температуры. В связи с этим в 50-60 хх годах прошлого века были широко распространены относительные величины удерживания, которые позволяют сравнить поведение исследуемого вещества с поведением вещества-стандарта в идентичных условиях. Однако полезность такого метода сильно уменьшается из-за множества различных стандартов, что делает фактически невозможным корреляцию между различными публикациями. Ряд стандартов даже был рекомендован IUPAC, но они, в общем, быстро перестали соответствовать потребностям быстро развивающейся газовой хроматографии

Для преодоления названных трудностей Ковач в 1958 г. предложил систему индексов удерживания. Эта система наиболее логична и удобна для обобщения данных по идентификации разделяемых компонентов. Следует отметить, что система индексов Ковача не потеряла своей актуальности и в наше время, так как она лежит в основе многих автоматических алгоритмов идентификации компонентов сложных смесей по их временам удерживания. Государственные отраслевые стандарты также основаны на использовании индексов Ковача. В современной газовой хроматографии существует несколько способов идентификации компонентов сложных смесей. Одним из основных является использование характеристик удерживания.

На практике наиболее часто в качестве первичных непосредственно измеряемых параметров используют времена удерживания, по которым затем рассчитывают

исправленный удерживаемый объем, относительное время удерживания, индексы удерживания или другие качественные характеристики компонентов хроматографируемой пробы в данных условиях разделения.

Время удерживания (t_R) – это время, прошедшее от момента ввода пробы до выхода максимума концентрации определяемого компонента. Ранее время удерживания экспериментально определялось по секундомеру. На современном этапе развития хроматографии этот параметр регистрируется с помощью интерфейса сбора и обработки данных. Размерность – минуты или секунды. *Исправленное время удерживания (t_R')* – время, прошедшее с момента выхода пика несорбирующегося компонента (t_0 , так называемое *мертвое время колонки*) до выхода пика соответствующего соединения: $t_R' = t_R - t_0$. На практике иногда используют *фактор удерживания (K)*, не зависящий от размеров хроматографической колонки: $K = (t_R - t_0)/t_0$. На хроматографах с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) t_0 определяют по метану, а на хроматографах с катарометром – по воздуху. Для определения t_0 можно воспользоваться временем удерживания трех *n*-алканов и сделать расчет по следующей формуле:

$$t_0 = \frac{t_{C_{n+1}} \times t_{C_{n-1}} - t_{C_n}^2}{t_{C_{n+1}} + t_{C_{n-1}} - 2t_{C_n}}$$

где $t_{C_{n-1}}$, t_{C_n} и $t_{C_{n+1}}$ – времена удерживания трех последовательных членов гомологического ряда *n*-алканов.

Удерживаемый объем (V_r) – это объем газа-носителя (в см³), прошедший через хроматографическую колонку от момента ввода пробы до момента выхода максимума концентрации определяемого вещества, измеренный при давлении и температуре на выходе из колонки: $V_r = t_R \cdot F_{об.}$, где $F_{об.}$ – объемная скорость газа-носителя (в см³/мин). Аналогично - $V_0 = t_0 \cdot F_{об.}$, а $V_r' = V_r - V_0$.

Качественный хроматографический анализ основан на сопоставлении этих величин с их эталонными значениями, определенными в тех же условиях при вводе в хроматограф индивидуальных веществ (предполагаемых компонентов пробы) или с известными для индивидуальных веществ табличными значениями тех же характеристик. При этом возможны различные приемы: идентификация по относительному удерживаемому объему ($V_{r(отн.)}$); по зависимости логарифма удерживаемого объема от температуры кипения; по индексам удерживания. Введенный Ковачем индекс удерживания *I* характеризует удерживание вещества *X* в колонке определенной неподвижной фазе (НФ) при температуре $T^\circ\text{C}$ относительно двух *n*-алканов с числом углеродных атомов *n* и *n+1*. Рассчитывается путем линейной интерполяции логарифмов исправленных параметров удерживания. Индексы можно определять графически или по формуле:

$$I_x = 100 \cdot \left[\frac{\lg t'_{R(x)} - \lg t'_{R(n)}}{\lg t'_{R(n+1)} - \lg t'_{R(n)}} + n \right] = 100 \cdot \left[\frac{\lg K_x - \lg K_n}{\lg K_{n+1} - \lg K_n} + n \right]$$

где $t'_{R(n)}$ и $t'_{R(n+1)}$ – исправленные времена удерживания *n*-алканов с числом углеродных атомов *n* и *n+1*, $t'_{R(x)}$ и исправленное время удерживания компонента *X*. При этом должно соблюдаться условие $t'_{R(n)} \leq t'_{R(x)} \leq t'_{R(n+1)}$. Главным достоинством системы индексов удерживания является ее наглядность. Графическое определение индексов удерживания не обеспечивает необходимой точности результатов, поэтому на практике индексы находят расчетным путем.

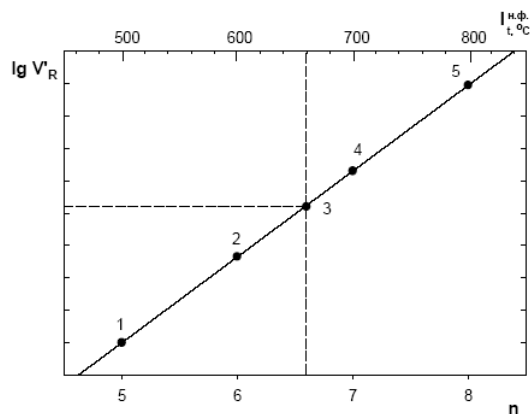


Рис. 1. Графическое определение индексов удерживания. 1,2,4,5 – стандарты, 3 – определяемый компонент.

Индексы удерживания n -алканов равны числу углеродных атомов, умноженному на 100. Нулевое значение индекса приписывается водороду – гипотетическому углеводороду с нулевым числом атомов углерода. Таким образом, для метана логарифмический индекс удерживания равен 100, для этана – 200, для пропана – 300, для n -бутана – 400 и т.д. Если время удерживания анализируемого вещества будет зафиксировано между временем удерживания, например, n -бутана и n -пентана, то логарифмический индекс удерживания будет иметь промежуточное значение между 400 и 500. Индексы удерживания Ковача рассчитывают по исправленному времени удерживания, полученному в строго изотермических условиях или при начальной изотермической части анализа с программированной температурой.

Нельзя использовать данные изотермической части программы анализа, если перед ней происходили изменения температуры. Индексы удерживания Ковача не зависят от других рабочих параметров. Индексы удерживания Ковача, рассчитанные по исправленному времени удерживания, полученные на любой пригодной хроматографической системе, можно сравнивать непосредственно с индексами, полученными на любой другой системе, если жидкая фаза и температура одни и те же.

Линейные индексы удерживания являются расширением метода Ковача применительно к газовой хроматографии с программированием температуры. Линейный индекс удерживания вещества зависит не только от жидкой фазы, но и от других рабочих параметров. Он является вспомогательным индикатором относительного удерживания веществ в газохроматографических системах, работающих в идентичных или близких к идентичным условиям. Аппроксимируется, что в программируемых температурных условиях действительное время удерживания членов гомологического ряда увеличивается линейно с увеличением числа атомов углерода, линейный индекс удерживания является числом, показывающим (на линейной шкале) удерживание соединения относительно ряда n -парафиновых углеводородов.

Линейный индекс удерживания J_x соединения x рассчитывают по формуле:

$$J_x = 100 * \left[\frac{t_{R(x)} - t_{R(n)}}{t_{R(n+1)} - t_{R(n)}} + n \right],$$

где $t_{R(n)}$ и $t_{R(n+1)}$ – фактические времена удерживания n -алканов с числом углеродных атомов n и $n+1$, $t_{R(x)}$ - время удерживания компонента X .

Табличные значения индексов для многих органических веществ на различных НФ опубликованы в научно-технической литературе, включены в справочники и базы данных.

2. Экспериментальная часть

2.1 Цель и содержание работы

Понять физический смысл индексов Ковача;

Провести хроматографический анализ сложной смеси углеводородов (бензина);

Вычислить индексы удерживания выбранных компонентов на хроматограмме;
 Произвести идентификацию компонентов смеси по их индексам удерживания (табличные значения).

2.2 Выполнение измерений и расчетов

1. Работа выполняется на хроматографе «Хромос ГХ-100» или аналогичном. Минимальные требования к хроматографу – наличие капиллярной колонки длиной 30-50 м и системы сбора и обработки данных. Порядок работы на хроматографе объясняется преподавателем. Температуру колонки и испарителя рассчитывают в зависимости от состава смеси, используемой в задаче, при этом температуру испарителя и детектора устанавливают на 50°C выше температуры кипения самого высококипящего компонента смеси, температура колонки (термостата) изменяется от 80°C до 200°C со скоростью 25°C/мин. Дозирование и ввод пробы осуществляются микрошприцем типа МШ-10 или аналогичным, объем пробы 1-2 мкл. Во избежание погрешностей в определении времен удерживания необходимо точно синхронизировать операции ввода пробы в хроматограф и запуск системы сбора и обработки данных (СОД). В случае использования автоматических систем ввода пробы (автосампллеров) ошибки сводятся к минимуму.. Следует иметь в виду, что слишком большой объем пробы (>5 мкл) также может привести к ошибке в определении параметров удерживания вследствие перегрузки колонки.

2. После выхода хроматографа «на режим» и установления стабильной нулевой линии приступают к выполнению задачи. Первым делом определяют t_0 колонки. Для этого в хроматограф шприцом вводят ≈ 10 мкл метана (метан берется из газовой магистрали, **выполняется под контролем преподавателя!**) и одновременно включают СОД. Фиксируют t_0 .

3. В тех же условиях производят хроматографирование смеси н-алканов $C_5 - C_{11}$. После получения хроматограммы данные заносят в таблицу.

Таблица 1. Результаты измерений и расчетов.

алкан	t_n	t'_n	$\lg t'_n$	I_n
C_5				
C_6				
C_7				
C_8				
C_9				
C_{10}				
Компонент	t_R	t'_R	$\lg t'_R$	I_R

4. В тех же условиях производят хроматографирование неизвестной модельной смеси углеводородов или образца реального бензина, определяют t_R и рассчитывают индексы удерживания соответствующих компонентов, данные заносят в таблицу.

5. Результаты расчетов сравнивают с табличными данными, по измеренным значениям индексов Ковача производят идентификацию компонентов в исследуемой смеси.

Таблица 2. Индексы удерживания основных компонентов бензинов.

Соединение	Индекс удерживания Ковача	Линейный индекс удерживания
Метан	100,0	
Этан	200,0	
Пропан	300,0	
Изобутан	367,3	
н-Бутан	400,0	
2,2-Диметилпропан	415,5	
Изопентан	475,0	
н-Пентан	500,0	
Пентен-2	508,3	505,8
2метилбутен-2	523,2	516,1
2,2-Диметилбутан	538,8	529,3
Циклопентан	569,4	559,2
2,3-Диметилбутан	572,2	563,2
2-Метилпентан	586,1	579,7
3-Метилпентан	591,6	586,1
н-Гексан	600,0	600,0
2,2-Диметилпентан	607,7	606,7
Метилциклопентан	623,1	619,2
2,4-Диметилпентан	630,8	626,3
2,2,3-Триметилбутан	635,4	
3,3-Диметилпентан	653,8	648,8
Циклогексан	657,7	652,0
2-Метилгексан	669,2	665,4
2,3-Диметилпентан	673,1	668,2
1,1 -Диметилциклопентан	678,8	674,7
н-Гептан	700,0	700
2,4-Диметилгексан + Этилциклопентан	725,0	723,9
толуол + 2,5-Диметилгексан	762,5	760,5
Метилгептаны + изооктан	770,0	766,7
Диметилгексаны	775,0	774,7
Этилгептаны + 1,3,5 - триметилциклогексан	870,0	863,8
Метилоктаны + ксилолы	880-885	870-880
Изомерные деканы	970-980	960-970

3. Контрольные вопросы.

1. В чем заключается физический смысл индексов удерживания (Ковача)?
2. Можно ли по индексам удерживания определить октановое число бензина?
3. Почему нельзя выполнять анализ бензина в изотермическом режиме работы термостата колонок хроматографа?
4. Объяснить почему метод индексов удерживания не потерял своей актуальности в настоящее время?

4. Литература

1. Kovats E.Sz. // Helv. Chim. Acta. 1958. Vol.41. P.1015
2. Прудковский А.Г., Долгоносов А.М. Программа для ЭВМ INKOVERTI. Роспатент, Свид. № 2007613636 (РФ), 24.08.2007.
3. Определение индивидуального и группового углеводородного состава методом капиллярной газовой хроматографии. ГОСТ 52714- 2000.
4. Н.И. Царев, В.И. Царев, И.Б. Катраков Экспериментальная газовая хроматография. Барнаул 2000.

Исследование химии поверхности твердых тел методом ИК - спектроскопии

Автор: кандидат химических наук А.В. Сафронихин

Задача содержит теоретические основы метода ИК спектроскопии и его приложение для изучения химии поверхности твердых тел, а также материалы и рекомендации для практического использования метода ИК спектроскопии для изучения поверхности твердых тел, используемых в качестве носителей для приготовления гетерогенных катализаторов.

Цель: освоить методику работы на ИК-спектрометре, идентифицировать функциональные группы на поверхности твердого тела.

Содержание

1. Теоретическая часть
 - 1.1 Инфракрасная спектроскопия
 - 1.2 Возможности ИК-спектроскопии для изучения химии поверхности твердых тел и адсорбционных взаимодействий
2. Экспериментальная часть
 - 2.1 ИК-спектрометр «Nicolet IR200»
 - 2.2 Порядок выполнения работы
 - 2.2.1 Таблетирование исследуемого образца с KBr
 - 2.2.2 Регистрация ИК-спектров
 - 2.2.3 Интерпретация ИК-спектров
3. Оформление результатов измерений
4. Контрольные вопросы
5. Литература

1. Теоретическая часть

1.1 Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная спектроскопия – широко используемый современный метод анализа веществ с применением инфракрасного излучения.

ИК-спектроскопия основана на том, что образец поглощает часть проходящего сквозь него инфракрасного излучения, а часть – пропускает. Можно зарегистрировать прошедшее сквозь образец излучение и получить спектр пропускания или спектр поглощения¹. Спектр содержит некоторый набор полос разной интенсивности, который обусловлен химическим составом образца. Каждое вещество обладает своим неповторимым химическим составом и строением образующих его молекул и, соответственно, своим уникальным спектром поглощения, который служит так называемым «молекулярным отпечатком» для данного вещества.

Методы, основанные на взаимодействии вещества с ИК-излучением, относят к абсорбционным, т.е. основанным на явлении поглощения излучения. Они аналогичны методам абсорбционной спектроскопии в УФ- и видимой областях спектра с той разницей, что при поглощении УФ- или видимого излучения происходят переходы между электронными энергетическими уровнями молекул, а при поглощении ИК-излучения – между колебательными и вращательными энергетическими уровнями. Химические связи в молекулах испытывают колебательные движения. Колебательная энергия молекул квантована, т.е. у молекулы есть набор энергетических состояний со строго определенными колебательными энергиями, и поглощаемая энергия изменяется не непрерывно, а скачкообразно. Чтобы перевести молекулу из низшего энергетического состояния (E_1) в более высокое, так называемое возбужденное состояние (E_2), необходимо сообщить молекуле квант света с энергией ΔE , равной $E_2 - E_1$. В результате

1 Спектры пропускания и поглощения, по сути, являются разными способами представления одной информации. Поэтому в дальнейшем будем говорить о спектрах поглощения.

этого атомы, связанные друг с другом в молекуле, начинают более интенсивно колебаться относительно некоторых исходных положений. Если рассматривать молекулу как систему из атомов-шариков, сцепленных между собой пружинками, то при колебаниях атомов-шариков пружинки сжимаются и растягиваются, а также изгибаются.

Поглощение ИК-излучения вызывает изменение не только колебательных, но и вращательных уровней энергии молекулы. Так, при поглощении молекулой ИК-излучения с волновым числом $\bar{\nu} < 100 \text{ см}^{-1}$ оно преобразуется в энергию вращения. Это поглощение квантовано, и вращательный спектр состоит из набора линий. ИК-излучение в интервале $10000\text{--}100 \text{ см}^{-1}$ поглощается и преобразуется молекулой в энергию колебания. Однако колебательный спектр состоит не из линий, а из полос, поскольку каждое изменение колебательной энергии сопровождается изменениями многочисленных дискретных состояний энергии вращения. Линии вращательных спектров можно наблюдать в ИК-спектрах газов, в случае твердых образцов проявляются только колебательные полосы.

Молекула, состоящая из N атомов, имеет $3N$ степеней свободы – это число независимых параметров для описания положения всех атомов молекулы в декартовых координатах (x , y , z). В нелинейной молекуле из всех $3N$ независимых параметров три степени свободы приходятся на поступательное движение молекулы как целого и три – на вращательное движение молекулы вокруг ее главных осей. Оставшиеся ($3N - 6$) степеней свободы представляют собой так называемые **нормальные колебания** – независимые повторяющиеся сами по себе движения молекулы.

Для линейной молекулы характерно ($3N - 5$) нормальных колебаний, так как линейные молекулы имеют три поступательных и две вращательных степени свободы молекулы как целого. Полное колебательное движение молекулы можно представить в виде комбинации нормальных колебаний.

В зависимости от строения молекулы в ИК-спектрах могут проявить себя все нормальные колебания либо часть из них. Активными (проявляющимися) в ИК-спектрах могут быть только те колебания, которые сопровождаются изменением электрического дипольного момента связи. Поэтому обычно в ИК-спектрах проявляются с высокой интенсивностью колебания полярных связей: C-O , C=O , C-N , N=O , S=O . Все колебания, в процессе которых дипольный момент не изменяется, в ИК-спектрах не проявляются. Механическое движение атомов в молекуле определяет частоту отдельных колебаний, которая зависит от масс колеблющихся атомов (m_1 и m_2) и **силовой постоянной связи** (k), то есть меры жесткости «пружинки», которая отвечает каждой конкретной связи, если принимать классическое рассмотрение колебаний молекулы. Интенсивность полосы зависит от концентрации вещества и дипольного момента связи (μ).

Очень важным является понятие **характеристичности** нормальных колебаний, т.е. соответствия их определенным группам атомов. **Характеристичным** по частоте будет нормальное колебание атомной группировки, частота которого сохраняется приблизительно постоянной для ряда структурно родственных молекул, содержащих данную группировку. Характеристичность по частоте проявляют колебания многих групп в органических соединениях, например, C=O , C=C , O-H , C-H и др. Именно характеристичность колебаний позволяет использовать ИК-спектроскопию для идентификации соединений и отдельных функциональных групп.

Нормальные колебания подразделяют на **валентные** (ν) и **деформационные** (δ) (рис. 1). В случае валентных колебаний, которые происходят в направлении химических связей, имеет место изменение длины связи вдоль ее оси. При этом различают валентные **симметричные а)** и **асимметричные б)** колебания. Частота асимметричного колебания всегда выше, чем симметричного. В случае деформационных колебаний изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными **в)**. Для возбуждения деформационных колебаний требуется меньшая энергия, чем в случае валентных колебаний, и, следовательно, они имеют меньшую частоту.

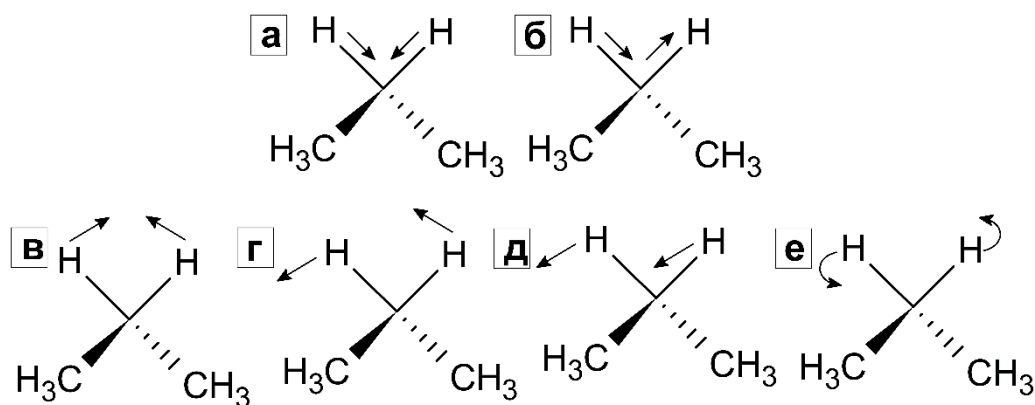


Рис. 1. Типы валентных (а и б) и деформационных (в-е) колебаний в молекулах: а – симметричные; б –асимметричные; в – ножничные; г – маятниковые; д – веерные; е – крутильные.

Наличие характеристических колебаний значительно облегчает анализ, целью которого может быть:

- идентификация химического вещества, определение его химического состава, в том числе, функциональных групп;
- подтверждение необходимых изменений в химическом составе вещества при проведении химической реакции;
- количественное определение содержания компонента (соединения или функциональных групп) в анализируемом образце.

Основная часть колебаний в органических молекулах проявляется в так называемом среднем ИК-диапазоне (4000–400 см⁻¹). Именно на этот диапазон рассчитано большинство ИК-спектрометров.

В ИК-спектрах органических соединений можно условно выделить три основные области:

1. 4000–2500 см⁻¹ – область валентных колебаний простых связей **X–H**: **O–H**, **N–H**, **C–H**, **S–H**;
2. 2500–1500 см⁻¹ – область валентных колебаний кратных связей **X=Y**, **X≡Y**, **C=C**, **C=O**, **C=N**, **C≡C**, **C≡N**;
3. 1650–500 см⁻¹ – область валентных колебаний простых связей: **X–Y**, **C–C**, **C–N**, **C–O** и деформационных колебаний простых связей **X–H**, **C–H**, **O–H**, **N–H**.

Последнюю область также называют «областью отпечатков пальцев», так как положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждого конкретного органического соединения. Только по полному совпадению частот и интенсивностей линий в этой области ИК-спектра можно говорить об идентичности сравниваемых объектов.

К среднему диапазону примыкают ближний (12500–4000 см⁻¹) и дальний (400–50 см⁻¹) диапазоны. Слова «ближний» и «дальний» характеризуют близость к области видимого света. В дальнем ИК-диапазоне проявляются колебания связей **M–X**, где **M** – атом металла.

Таким образом, изучение ИК-спектров соединений позволяет получить значительную информацию о строении, составе, взаимодействии структурных единиц (фрагментов), составляющих вещество как в твердом состоянии (кристаллическом или аморфном), так и в растворе. С помощью ИК-спектроскопии быстро и надежно могут быть идентифицированы разнообразные функциональные группы (карбонильная, гидроксильная, карбоксильная, амидная, аминная, цианидная и др.) а также различные непредельные фрагменты (двойные и тройные углерод-углеродные связи, ароматические или гетероароматические системы). Методами ИК-спектроскопии изучают внутри- и межмолекулярные взаимодействия, например, образование водородных связей. С помощью ИК-спектров также можно получать сведения о

функциональном покрове твердого тела, состоянии молекул, химически иммобилизованных или сорбированных на поверхности вещества, а также находящихся внутри его объема благодаря наличию каналов, пор, интервалов между слоями и межзеренных пространств. Однако в этом случае необходимым условием становится отсутствие перекрытия полос поглощения носителя (твердого тела) и функциональных групп или молекул на его поверхности. Идеальная ситуация складывается при регистрации ИК-спектров солей металлов, оксидов M_mO_n , поверхностно-модифицированных органическими молекулами, так как колебания связей $M-X$ проявляются при $\bar{\nu} < 400 \text{ см}^{-1}$, в то время как колебания в органических молекулах – при $4000 < \bar{\nu} < 400 \text{ см}^{-1}$. Хотя стоит помнить, что некоторые сложные анионы (SO_4^{2-} , NO_3^- и др.) и неметаллические катионы (NH_4^+ и др.) проявляются в среднем ИК-диапазоне, и вследствие симметричности подобных ионов их полосы поглощения очень узкие и интенсивные.

1.2 Возможности ИК-спектроскопии для изучения химии поверхности твердых тел и адсорбционных взаимодействий

Данный метод позволяет изучать химическое состояние поверхности твердых тел, прежде всего, катализаторов и адсорбентов, для изучения изменений химического состояния поверхности в результате химического модифицирования, а также для исследования адсорбционных взаимодействий. Сразу следует отметить, что исследование веществ в адсорбированном состоянии с помощью ИК-спектроскопии имеет определенные преимущества перед исследованиями в газовой и жидкой фазах:

– во-первых, на поверхности твердого тела силовые (адсорбционные) центры фиксированы;

– во-вторых, на поверхности, в отличие от объема, можно реализовать невозмущенные состояния функциональных групп.

При взаимодействии ИК-излучения с веществом происходит поглощение излучения определенной энергии и переход между двумя колебательными уровнями молекулы, находящейся в основном электронном состоянии. Также имеют место переходы и между вращательными уровнями. Колебательные и вращательные движения атомов в молекуле зависят от ее геометрии и электронной структуры. Они чувствительны ко всем взаимодействиям, которые приводят к изменению этих свойств молекулы. Следовательно, эти взаимодействия проявляют себя в ИК-спектрах.

К тому же, спектры молекул в газовой и жидкой фазе более сложные, чем в твердой фазе или на поверхности твердого тела. Это обусловлено отражением в них переходов не только между колебательными, но и между вращательными уровнями. Даже слабые взаимодействия в жидкой фазе приводят к потере части вращательных и поступательных движений. А в спектрах адсорбированных молекул проявляют себя только колебательные движения атомов.

Часто можно наблюдать смещение полосы поглощения, отвечающей этим колебаниям, что свидетельствует о хемосорбции молекул. Подобную картину хорошо иллюстрирует рис. 2. На нем представлены спектры оксида углерода CO в газовой фазе и адсорбированного на поверхности гетерогенного катализатора (Ir/SiO_2). В спектре газообразного CO проявляется вращательная структура молекулы, тогда как в спектре адсорбированного CO она исчезает, а полоса поглощения заметно смещается. Последнее означает, что происходит образование адсорбционного комплекса, структура которого отлична от структуры свободной молекулы CO .

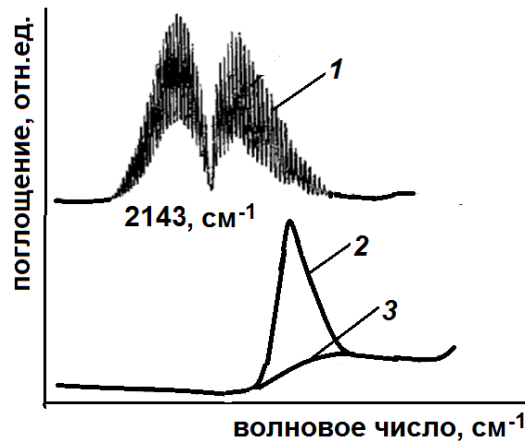


Рис.2. Фрагменты ИК-спектров поглощения: 1 – оксида углерода CO в газовой фазе; 2 – оксида углерода CO , адсорбированного на поверхности катализатора Ir/SiO_2 ; 3 – силикагеля SiO_2 .

Применительно к адсорбции и катализу ИК-спектроскопия позволяет решать самые разные вопросы. Обязательные условия для таких исследований – оптическая прозрачность и развитая поверхность изучаемого образца.

Изучение химии поверхности твердого тела. С помощью ИК-спектроскопии можно определить функциональный состав поверхности катализаторов и адсорбентов. Так, на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ присутствуют гидроксильные группы, которые локализуют свободные валентности поверхностных атомов алюминия. Но также гидроксильные группы могут принадлежать и адсорбированной воде, которая всегда присутствует на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Поэтому при определении природы гидроксильных групп $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ смотрят наличие следующих полос поглощения в ИК-спектрах:

- широкой полосы с максимумом при 3300 см^{-1} (гидроксильные группы, связанные водородной связью);
- узкой полосы 1640 см^{-1} (деформационные колебания адсорбированных молекул H_2O);
- узкой полосы 3700 см^{-1} (изолированные O-H группы).

Если образец $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ не высушен, то в ИК-спектре есть все три полосы поглощения. После прокаливания при 600 °C вследствие удаления адсорбированной воды в спектре остается только полоса при 3700 см^{-1} , отвечающая колебаниям собственных O-H групп оксида. Если провести дейтерообмен в этих гидроксильных группах, то в спектре присутствуют уже три полосы поглощения ($3698, 3737$ и 3797 см^{-1}). Кроме того, после прокаливания оксида при более высокой температуре в ИК-спектрах в области $3700\text{--}3850\text{ см}^{-1}$ проявляется система из 5 полос. Это свидетельствует о разных типах гидроксильных групп в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 3).

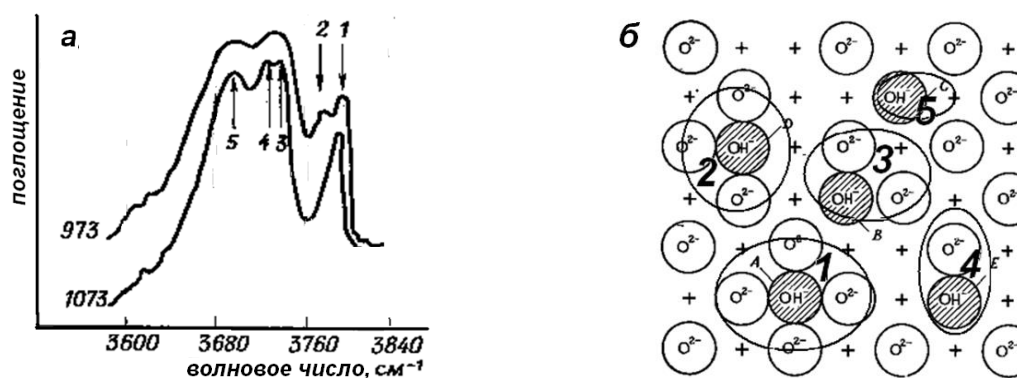


Рис.3. Фрагменты ИК-спектров (область поглощения индивидуальных гидроксильных групп) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, прокаленного при разных температурах (а), и типы гидроксильных групп на его поверхности (б).

Определение типа адсорбции вещества. В зависимости от типа адсорбции в структуре молекулы происходят те или иные изменения. Физическая адсорбция практически не влияет на структуру молекул, и поэтому она может приводить лишь к слабым изменениям в ИК-спектрах. В случае же хемосорбции и образования поверхностных комплексов в ИК-спектрах молекул и поверхностных групп изменения более значительные: полосы могут смещаться, одни полосы могут исчезать, другие – появляться (см., например, рис. 3).

По появлению новых полос в ИК-спектрах можно определить структуру хемосорбированных молекул. Так, в спектре этилена, адсорбированного на катализаторе **Ni/SiO₂**, присутствуют:

- слабая полоса при 3020 см⁻¹, связанная с валентными колебаниями С–Н связей в олефинах;
- сильная полоса при 2860 см⁻¹, обусловленная валентными колебаниями С–Н связей в алканах;
- полоса при 1450 см⁻¹, отвечающая деформационным (ножничным) колебаниям метиленовой СН₂ группы в алифатических углеводородах.

Из этого следует вывод, что имеют место две формы хемосорбированного этилена: ассоциативная (с сохранением двойной связи, т.е. **Ni–CH=CH₂**) и, в большем количестве, диссоциативная (с разрывом двойной связи, с образованием комплекса **Ni–CH₂–CH₂–Ni**) (рис. 4)

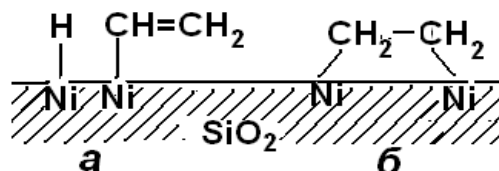


Рис.4. Ассоциативная (а) и диссоциативная (б) формы хемосорбированного этилена на катализаторе **Ni/SiO₂**.

В случае адсорбции, например, **СО** на катализаторе **Pd/SiO₂** наблюдают две формы хемосорбции, как это следует из ИК-спектра, представленного на рис. 5.

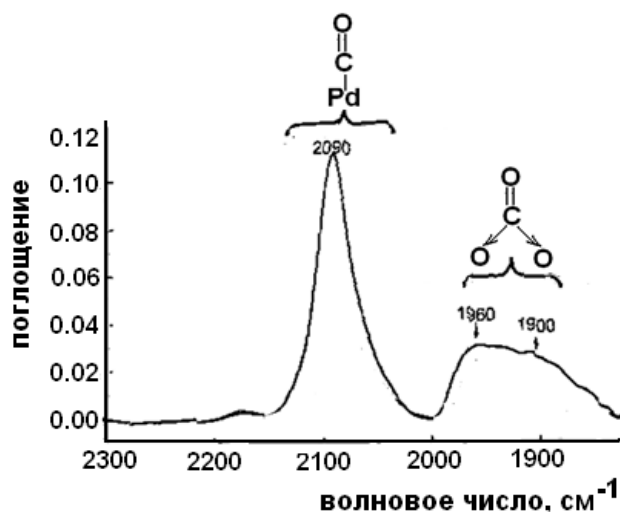


Рис.5. ИК-спектр оксида углерода **СО**, адсорбированного на **Pd/SiO₂**.

Метод ИК-спектроскопии позволяет изучать поведение адсорбированных молекул и в процессе катализа. На рис. 6 представлен ИК-спектр, записанный *in situ* в ходе окисления **СО** на **Ni**-катализаторе.

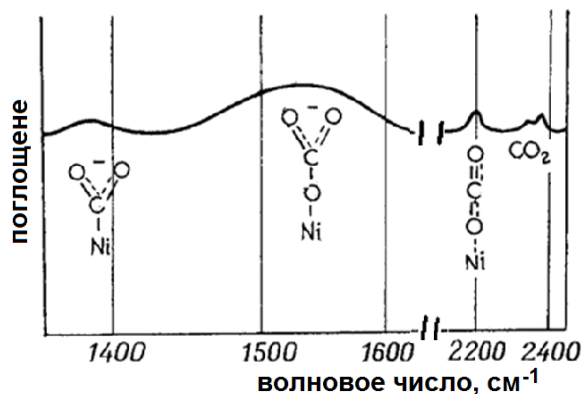


Рис.6. ИК-спектр, записанный в ходе окисления оксида углерода CO на Ni-катализаторе (in situ).

Изучение химического модифицирования поверхности. Большие возможности предоставляет ИК-спектроскопия при изучении химического модифицирования твердых тел, поскольку в этом процессе на поверхность прививают различные соединения. По наличию полос поглощения, характерных для привитых молекул, судят об эффективности модифицирования. На рис. 7 приведен ИК-спектр диффузного отражения наноалмаза с ковалентно привитым этиловым эфиром глицина в сопоставлении с ИК-спектрами исходного и затем восстановленного (H_2 , 800 °C) наноалмаза.

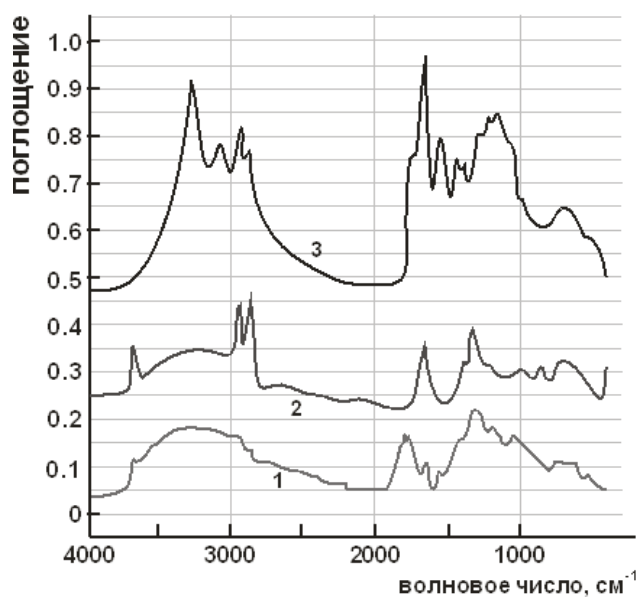


Рис. 7. ИК-спектры диффузного отражения детонационного наноалмаза: 1 – исходного; 2 – восстановленного водородом, 3 – с привитым к поверхности этиловым эфиром глицина.

Влияние восстановительной обработки выразилось (спектр 2, рис. 7) в:

- уменьшении интенсивности полосы поглощения гидроксильных групп, связанных водородной связью (широкая полоса с максимумом при 3300 см^{-1});
- исчезновении полосы поглощения карбонильных групп (полоса с максимумом 1740 см^{-1});
- увеличении интенсивности полос поглощения индивидуальных гидроксильных групп (узкая полоса 3700 см^{-1}) и алифатических C–H связей (две полосы в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$).

Спектр модифицированного наноалмаза (спектр 3, рис. 7) разительно отличается от спектров исходного и восстановленного наноалмаза, что свидетельствует об успешно проведенной прививке.

Изучение кислотных свойств катализаторов и сорбентов. Важное свойство гетерогенных катализаторов, носителей и сорбентов – наличие кислотных центров на их поверхности. Используя ИК-спектроскопию адсорбированных на них оснований (оксида углерода, пиридина, аммиака, хинолина и др.), можно определить наличие кислотных центров, их тип и концентрацию. Это возможно потому, что основания образуют разные комплексы с кислотными центрами разного типа. Эти комплексы имеют разный набор полос поглощения. Так, пиридин с бренstedовскими кислотными центрами (Б.к.ц.) образует ион пиридиния PyH^+ (основные полосы – 1490 и 1540 см^{-1}), а с льюисовскими кислотными центрами (Л.к.ц.) – координационный комплекс $\text{Py} \rightarrow \text{Л.к.ц.}$ (основные полосы – 1450 , 1490 и 1580 см^{-1}). Сопоставляя ИК-спектры адсорбированного пиридина, полученные на катализаторах после различного вида обработок, можно судить не только о наличии определенного типа кислотных центров, но и об изменениях кислотности в результате этих обработок.

Так, на основании ИК-спектров пиридина (рис. 8), адсорбированного на поверхности алюмосиликатного катализатора крекинга, подвергнутого различного вида обработкам, можно судить о характеристике кислотных центров этого катализатора.

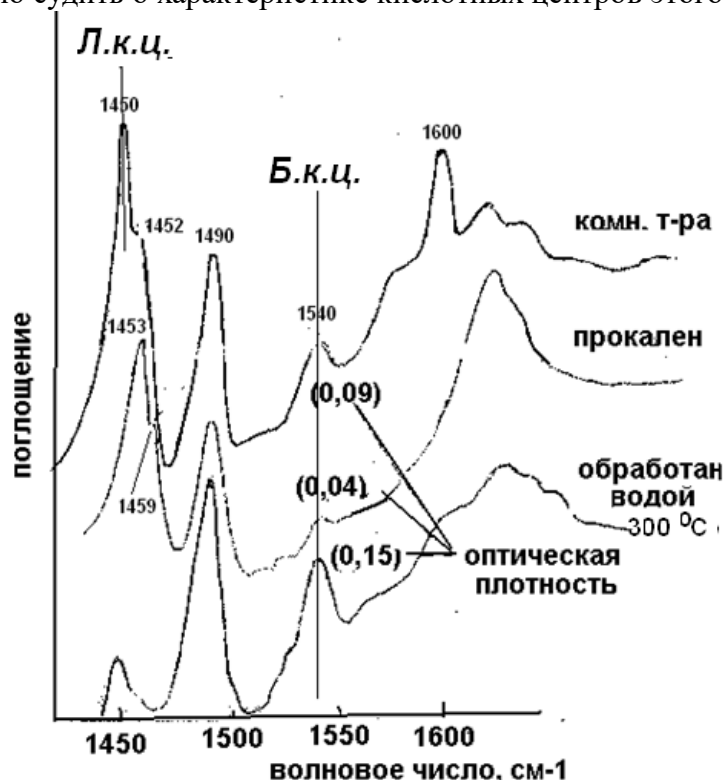


Рис. 8. ИК-спектры пиридина, адсорбированного на поверхности алюмосиликатного катализатора крекинга, обработанного в разных условиях.

На поверхности катализатора есть и Л.к.ц., и Б.к.ц. При комнатной температуре интенсивность полосы 1450 см^{-1} , обусловленная наличием Л.к.ц., наибольшая, а после обработки водой предварительно прокаленного катализатора она становится незначительной. Это свидетельствует об изменении концентрации Л.к.ц. Интенсивность же полосы 1540 см^{-1} , обусловленной образованием иона пиридиния на Б.к.ц., после обработки водой значительно возрастает. Эти изменения в спектрах свидетельствуют о взаимных превращениях кислотных центров.

2. Экспериментальная часть

Оборудование: ИК-спектрометр с преобразованием Фурье Thermo Scientific Nicolet IR200, пресс для изготовления таблеток, агатовые ступка и пестик.

Реактивы: KBr, дистиллированная вода, исследуемый образец.

2.1 ИК-спектрометр «Nicolet IR200»

Благодаря успехам в развитии спектрального приборостроения в настоящее время существуют приборы различных конструкций, которые охватывают весь диапазон инфракрасного излучения. Современные спектрометры позволяют регистрировать ИК-спектры газообразных, жидких и твердых образцов. Регистрацию ИК-спектров осуществляют в кюветах, изготовленных из **KBr** или **NaCl** – материалов, оптически прозрачных в ИК-диапазоне. Для твердых веществ иногда используют метод съемки ИК-спектров в виде мелко растертой суспензии вещества в вазелиновом или минеральном масле. Для съемки ИК-спектров порошков их также можно прессовать вместе с **KBr** в таблетки толщиной несколько миллиметров.

Выполнение данной задачи проводят на ИК-спектрометре с Фурье-преобразованием Nicolet IR200 (Thermo Scientific) с рабочим диапазоном $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$, оптическая схема прибора представлена на рис.9.

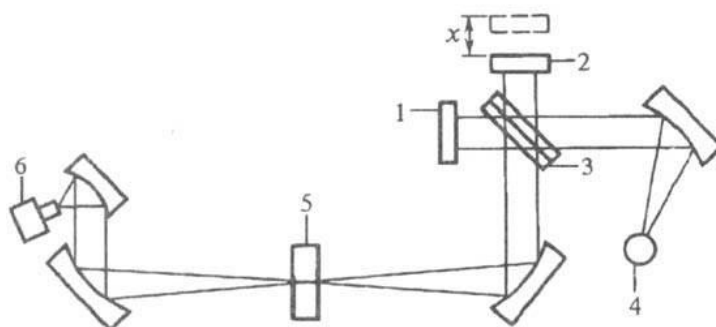


Рис. 9. Оптическая схема ИК фурье-спектрометра: 1 – неподвижное зеркало интерферометра; 2 – подвижное зеркало; 3 – светоделительная пластина; 4 – источник излучения; 5 – исследуемый образец; 6 – детектор излучения.

В ходе работы с прибором, особенно в моменты регистрации спектров, необходимо обеспечивать его устойчивое состояние, исключающее любые колебания. Также важно следить за отсутствием вблизи нагревательных приборов, источников влаги и других химических веществ, особенно легколетучих, которые могут изменять фоновое поглощение и приводить к получению искаженных спектральных данных.

2.2 Порядок выполнения работы

ИК-спектроскопия включает следующие этапы работы:

1. подготовка исследуемых образцов;
2. регистрация спектров с помощью ИК-спектрометра;
3. интерпретация (анализ спектра, отнесение полос поглощения к определенным функциональным группам, связям, фрагментам структур);
4. решение аналитической задачи.

2.2.1 Таблетирование исследуемого образца с KBr

Перетираание порошка. Размер частиц в образце сильно влияет на качество получаемых спектров из-за процессов рассеяния излучения, которые приводят к изменению угла наклона базовой линии и появлению достаточно сильных шумов в ИК-спектрах. Чтобы избежать эффекта рассеяния, частицы в порошке анализируемого образца должны иметь размер не более 1 мкм. Для достижения таких размеров образец должен быть тщательно перемолот в агатовой или яшмовой ступке. При выполнении этой процедуры, как и при любой последующей, необходимо уделять особое внимание чистоте и сухости используемого оборудования, так как мельчайшее загрязнение может привести к значительным искажениям в ИК-спектре.

Прессование. После того, как порошок тщательно перемолот, взять на аналитических весах его навеску и тщательно смешать ее с навеской KBr . Следует отметить, что для получения ИК-спектра необходимо всего 1–10 мг анализируемого вещества. Оптимальное соотношение масс вещества и KBr находят опытным путем по получаемым ИК-спектрам. Обычно это соотношение близко к 1:100. Для получения таблеток использовать специальный пресс и элементы для прессования (рис. 10): основа со штырьком, шайбочка и крышечка.

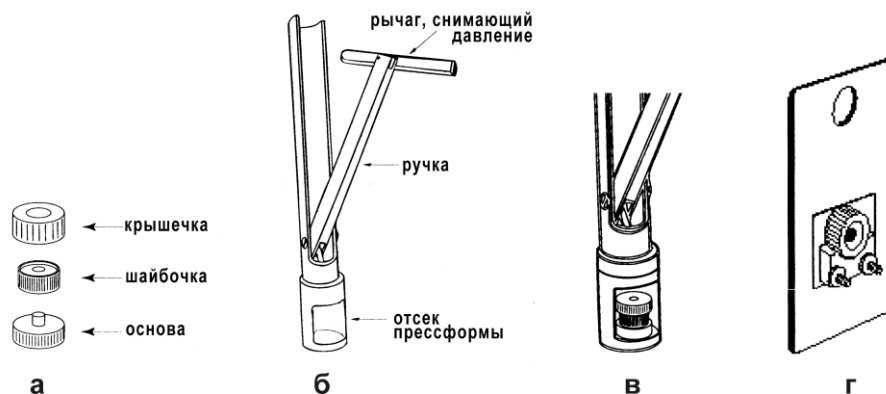


Рис. 10. Приспособления для пробоподготовки: а – основа, шайбочка и крышечка; б – прессформа; в – прессформа с помещенным образцом; г – держатель с шайбочкой, содержащей таблетку KBr с анализируемым веществом.

Сначала на основу надеть шайбочку, в отверстие шайбочки поместить порошок и разровнять его с помощью шпателя для обеспечения равномерности распределения вещества во время прессования. Затем на шайбочку надеть крышечку и в таком состоянии (основа-шайбочка-крышечка) поместить в пресс. Для прессования, сжимая, свести рукоятки пресса максимально близко. Затем разжать пресс и извлечь шайбочку со сформированной таблеткой. Хорошо спрессованная таблетка прозрачна. В случае, если таблетка непрозрачная, ее следует приготовить заново.

Внимание! Для получения качественных и достоверных ИК-спектров немаловажную роль играет состояние элементов для прессования – они должны быть абсолютно чистыми и хорошо отполированными. Перед использованием и после завершения работы необходимо каждый раз тщательно промывать элементы для прессования, чтобы удалить остатки веществ с поверхностей этих элементов. Для этого рекомендуется использовать этиловый спирт. Использование ваты и других ворсистых материалов нежелательно, рекомендуется использовать специальные безворсовые салфетки. Появление царапин на рабочих поверхностях крайне нежелательно, поэтому обращаться с элементами для прессования нужно бережно и аккуратно.

Также следует учитывать, что при приготовлении таблеток лабильные комплексы могут разлагаться за счет выделяющегося при перетирании и прессовании тепла. Кроме того, возможен ионный обмен некоторых соединений с KBr , а сильные окислители могут окислять бромид-ион до брома.

2.2.2 Регистрация ИК-спектров

1. Включить спектрометр и соединенный с ним компьютер, выдержать 30–40 мин до начала съемки образцов, чтобы прогреть источник излучения.
2. Открыть программу **Omnic** (иконка на рабочем столе), выбрать и проверить настройки:

- количество сканов² – 64,
- разрешение – 2 см⁻¹,
- регистрация спектров – по поглощению (оптическая плотность), регистрация фона – перед каждым измерением.

3. Нажав кнопки «**измерить фон**» и далее «**измерить**», зарегистрировать фоновый спектр, или спектр сравнения (рис. 11), обусловленный поглощением парами воды (1600–1400 см⁻¹), **CO₂** (2400–2300 см⁻¹) и, возможно, другими компонентами воздуха в камере спектрометра. Этот спектр впоследствии будет автоматически учтен при получении спектра образца.

4. Шайбочку с готовой таблеткой закрепить в держателе для образца, поместить в спектрометр и нажать кнопку «**измерить образец**». Перед регистрацией спектра в окне программы происходит визуализация предварительных сканов, по которым можно судить о качестве спектра, которое в свою очередь зависит от качества размола анализируемого вещества, от его содержания в таблетке **KBr** и качества прессования таблетки. Если качество спектра неудовлетворительное, необходимо переделать таблетку, уделив особое внимание тщательному перетиранию и прессованию смеси. Если качество спектра удовлетворительное, следует нажать кнопку «**измерить**». Когда произойдет накопление необходимого количества сканов, в окне программы появится результирующий ИК-спектр образца.

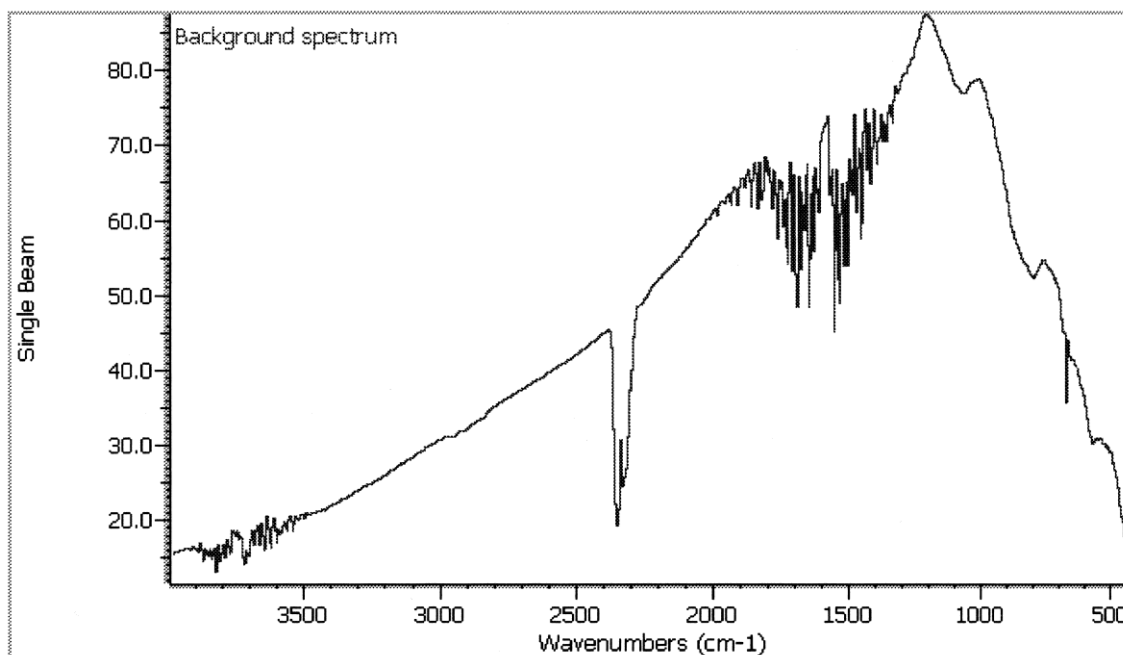


Рис. 11. Стандартный фоновый ИК-спектр поглощения воздуха.

5. Сохранить полученный ИК-спектр в одном из форматов (asp, txt, tif). Файлы в первом формате могут быть открыты в специализированных программах работы со спектральными данными (ACDLabs и др.). Файлы в формате tif представляют собой картинки с нередатируемыми спектрами. Данные txt-файлов могут быть легко импортированы в программы для построения графиков (Excel, Origin, SigmaPlot и др.), которые дают широкие возможности для представления спектральных данных.

² Скан – единичный ИК-спектр. Результирующий ИК-спектр представляет собой усредненный из выбранного количества сканов.

2.2.3 Интерпретация ИК-спектров

Начинать анализ следует со спектра носителя без посторонних соединений на поверхности, если это возможно. И если в спектре проявляются какие-либо полосы, их следует учитывать в спектре носителя, содержащего поверхностные соединения.

Отнесение полос поглощения лучше всего проводить по базам данных частот поглощения (волновых чисел) для разных типов групп и связей. Начинать проще с полос валентных колебаний в диапазоне $4000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, а затем искать подтверждающие полосы деформационных колебаний в диапазоне $1650\text{--}500\text{ см}^{-1}$.

3. Оформление результатов измерений

Результат следует представить в виде спектров с обозначенными соотношениями наблюдающихся полос поглощения. На основании этих данных нужно сделать заключение о наличии функциональных групп или молекул на поверхности твердого тела. Если исследовались образцы до и после некоторого химического процесса, то на основании полученных данных сделать предположение о протекавших химических реакциях.

4. Контрольные вопросы

1. Что лежит в основе ИК-спектроскопии?
2. Какие колебания проявляются в ИК-спектрах?
3. Какие колебания относятся к характеристичным?
4. Какие типы нормальных колебаний выделяют? Чем они различаются?

5. Литература

1. Л.А. Казицына, Н.Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М., Изд-во Моск. ун-та, 1979.
2. А. Смит. Прикладная ИК спектроскопия. М., МИР, 1982.
3. Л. Беллами. Инфракрасные спектры сложных молекул. М., Издательство иностранной литературы, 1963.
4. Л. Беллами. Новые данные по ИК спектрам сложных молекул. М., МИР, 1971.
5. Н. Накамото. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М., МИР, 1991.

Хроматографическое определение группового и компонентного состава углеводородов нефтяных фракций и продуктов их переработки

Автор: доктор химических наук С.В. Егазарьянц

Задачи содержат основы различных методов хроматографического анализа нефтяных фракций, а также материалы и рекомендации для практической отработки проведения хроматографического анализа бензинов студентами химического факультета МГУ.

Целью данной работы является получение навыков хроматографического анализа состава и строения различных нефтяных фракций сочетанием методов капиллярной газовой хроматографии (КГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ).

Содержание

1. Определение ароматических углеводородов в бензинах
 - 1.1. Экспериментальная часть
 - 1.1.1 Оборудование и материалы
 - 1.1.2 Нанесение металлов (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+}):
 - 1.1.3 Выделение и анализ узких фракций АУ
2. Определение алкенов в бензинах
 - 2.1 Введение
 - 2.2 Экспериментальная часть
 - 2.2.1 Анализ алкенов в бензинах методом КГХ
 - 2.2.2 Определение олефинов в прямомгонном бензине методом ВЭЖХ
3. Определение группового углеводородного состава дизельных топлив
 - 3.1 Экспериментальная часть
4. Определение ароматических углеводородов в масляных дистиллятах нефти методом ВЭЖХ на катионированных силикагелях
 - 4.1. Экспериментальная часть
4. Контрольные вопросы
5. Литература

1. Определение ароматических углеводородов в бензинах

Исходной информацией для определения физико-химических и эксплуатационных свойств бензинов являются данные по групповому составу. Сложный состав бензиновых фракций (по данным КГХ порядка 150-250 компонентов) сильно затрудняет экспрессное определение и идентификацию входящих в них ароматических углеводородов (АУ), представляющих собой наиболее жестко контролируемую часть бензинов. Как правило, не удается достичь полного разделения хроматографических пиков даже на капиллярных колонках, обладающих высокой эффективностью (200 000 – 300 000 теоретических тарелок). Плохая воспроизводимость свойств капиллярных колонок требует большого количества образцов сравнения, что затрудняет идентификацию разделенных компонентов. Упростить методику, повысить точность и экспрессность анализа позволяет сочетание методов ВЭЖХ и КГХ.

Обычно групповое разделение методом ВЭЖХ проводят на алюмогеле и силикагеле. Однако, на алюмогеле невозможно получить воспроизводимые результаты вследствие сильного влияния влаги на процесс хроматографического разделения. На силикагеле, несмотря на высокую эффективность используемых в работе колонок, не удается достичь полного разделения хроматографических пиков реальных смесей углеводородов (особенно моноциклических АУ от бициклических) из-за перекрытия зон алкил- и полиметилзамещенных АУ. Так, например, алкилнафталины перекрываются с полиметилбензолами, а алкилфенантрены - с полиметилнафталинами и т.д. (рис. 1). Поэтому для увеличения селективности группового разделения этих

фракций методом ионного обмена проводится химическое модифицирование поверхности исходного силикагеля КСК катионами алюминия, кальция, железа.

1.1. Экспериментальная часть

1.1.1 Оборудование и материалы

Жидкостной хроматограф фирмы «Джилсон» с ультрафиолетовым детектором (УФ), с диапазоном длин волн $\lambda = 200-600$ нм, снабженный стальными колонками с «зеркальной» внутренней поверхностью длиной 150, 250 мм и внутренним диаметром 4,6 мм. Колонки заполняли 5-микронными частицами адсорбента. Эффективность используемых колонок составляет 50 000 – 60 000 теоретических тарелок на 1 метр колонки по бензолу. В качестве элюента используют абсолютный гексан. На рис.2 приведены хроматограммы разделения искусственной смеси АУ и группового разделения бензинов БФ-1 и БФ-2. Как видно, за счет высокой эффективности и селективности хроматографической колонки произошло хорошее разделение пиков НУ, моноциклических (МАУ) и бициклических АУ (БАУ). В качестве свидетеля фракции НУ использовали четыреххлористый углерод.

Силикагель КСК-2 ($S = 350 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 100 \text{ \AA}$), **силохром С-80** ($S = 65 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 700 \text{ \AA}$) и **силохром С-80** ($S = 80 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{\text{пор}} = 500 \text{ \AA}$). Эти адсорбенты выпускаются промышленностью, геометрически однородны, легко подвергаются химическому модифицированию; свойства колонки, заполненной такими сорбентами, довольно легко воспроизводятся.

Бензины - прямогонная бензиновая фракция 80-180°C (БФ-1), платформат - высокооктановый компонент автобензинов, фракция 80-180°C (БФ-2), бензин каталитического крекинга, фракция 80-200°C (БФ-3). В этих фракциях важен аналитический контроль АУ и алкенов

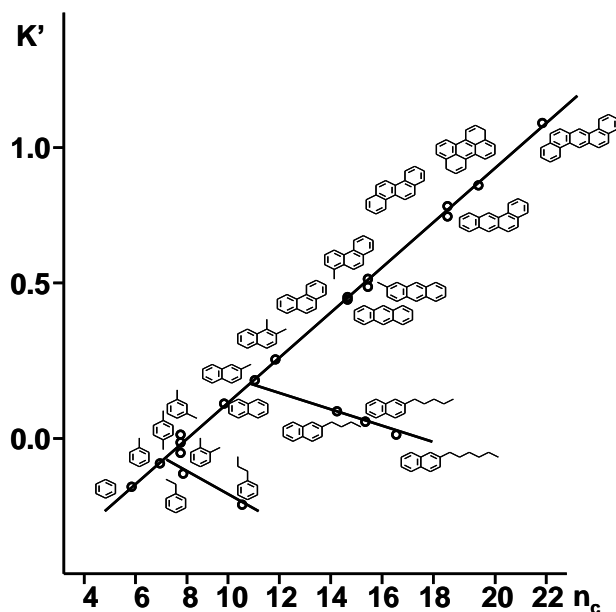


Рис. 1. Зависимость фактора удерживания от числа атомов углерода в молекуле углеводорода

При прочих равных условиях хорошая эффективность колонки достигается на сорбентах с диаметром пор больше 60 \AA . Химическое модифицирование адсорбентов проводится нанесением на их поверхность тонких пленок полимеров, солей и щелочей с целью расширения диапазона селективности, что позволяет получить более полярные адсорбенты по сравнению с исходными кремнеземами.

1.1.2 Нанесение металлов (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+}):

Предварительно регидроксилированный и высушенный при 200°C силикагель обрабатывают солью металла (для Fe^{3+} - хлорным железом в этиловом спирте, для Ca^{2+} -

гидроксидом кальция в воде, для Al^{3+} - нитратом алюминия в воде). Затем смесь перемешивают в течении 2-3 часов, и растворитель отгоняют при медленном нагревании и перемешивании. Продукт сушат при 150 °С в течении 2 часов, а затем прокаливают при 550 °С в течении 5 часов. Расчет необходимого количества модификатора проводят исходя из удельной поверхности силикагеля и поверхностной концентрации катионов на его поверхности.

Полученные образцы адсорбентов обладают большими факторами удерживания K' и селективности по адсорбции бензола, α -метилнафталина и фенантрена из гексана, чем исходный силикагель КСК с гидросилированной поверхностью (таблица 1).

Таблица 1. Удерживание бензола, α -метилнафталина и фенантрена на исходных и модифицированных адсорбентах ($\alpha_{бензол}=1$)

Адсорбент	$K' = (t-t_0)/t_0$			$\alpha_c = K_i/K_{ст(б)}$	
	Бензол	α -Метилнафталин	Фенантрен	α -Метилнафталин	Фенантрен
Силикагель КСК	0.30	0.50	0.80	1.70	2.70
Силикагель мод. Ca^{2+}	0.35	0.70	1.85	2.00	5.30
Силикагель мод. Al^{3+}	0.48	1.00	2.70	2.10	5.70
Силикагель мод. Fe^{3+}	0.37	0.62	1.31	1.70	3.50
Силохром С-80	0.17	0.47	0.72	1.70	5.20

K' – фактор удерживания, $K_{ст}$ – фактор удерживания стандарта, t – время выхода ароматического углеводорода, t_0 – время выхода несорбируемого компонента, α_c коэффициент селективности разделения АУ.

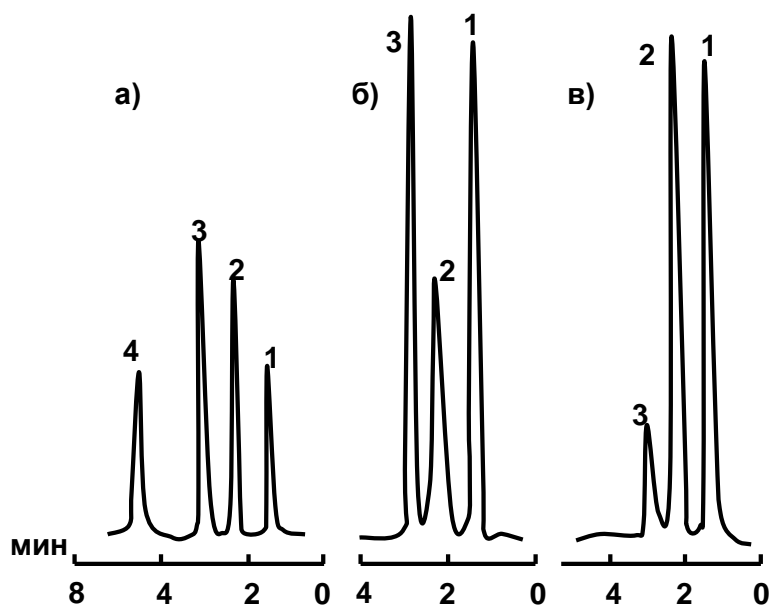


Рис.2. Хроматограммы искусственной смеси (а) и бензиновых фракций БФ-2 (б) и БФ-1 (в); Хроматограмма а: 1 – CCl_4 ; 2 – бензол; 3 – нафталин; 4 – фенантрен; Хроматограммы б, в): 1 – насыщенные углеводороды; 2 – бензольная фракция, 3 – нафталиновая фракция

На рис. 3 приведена хроматограмма наиболее сложного по составу бензина каталитического крекинга, представленного 223 пиками, определяющими, по крайней мере, 223 компонента. Разделение проводят на капиллярной стеклянной колонке (эффективность около 250 тыс. теоретических тарелок по н-гептану), оптимальные условия разделения бензинов приведены в таблице 2.

Для расчета индексов удерживания бензин анализируют в изотермических условиях при температурах 30, 80 и 100 °С. При 30 °С анализируют фракции до н-гептана включительно, при 80 °С – от н-гептана до н-нонана и при 100 °С от н-октана и выше. Время выхода несорбирующегося компонента определяется по пику метана, рассчитанные индексы удерживания сравнивают с литературными данными.

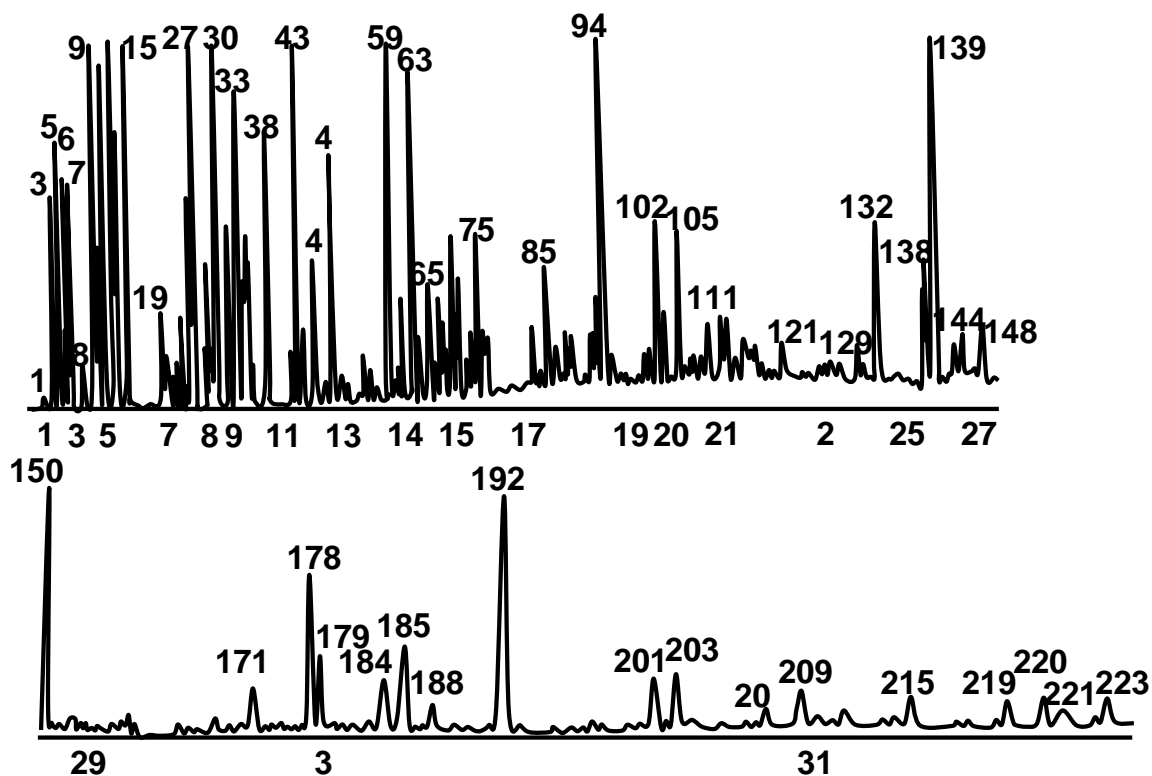


Рис. 3. Хроматограмма бензина каталитического крекинга

Таблица 2. Оптимальные условия разделения компонентов бензина на капиллярной колонке

Длина колонки	100 м
Диаметр колонки	0,25 мм
Неподвижная жидкая фаза	Сквалан
Расход газа-носителя (гелия)	1 мл/мин
Начальная температура	30°С
Конечная температура	100°С
Скорость программирования температуры	1 град/мин
Объем пробы	0,3 мл
Детектор	ПИД

Таблица 3. Оптимальные условия разделения компонентов бензина на капиллярной колонке на хроматографах Цвет-100 и ПеркинЭлмер 910

Хроматограф	Цвет-100	ПеркинЭлмер 910
Длина колонки	100 м	15 м
Диаметр колонки	0,25 мм	0,5 мм
Неподвижная жидкая фаза	OV-17	Карбовакс 20М
Расход газа-носителя (гелия)	2 мл/мин	1 мл/мин
Температура испарителя	250°С	250°С
Температура колонки	100°С (для НУ) 150°С (для АУ)	100°С (для НУ); 150°С (для АУ)
Скорость программирования температуры	1 град/мин	1 град/мин
Детектор	ПВД	ПВД

Исследование индивидуального состава предварительно выделенных узких фракций АУ проводят методом КГХ, данные по этим разделениям приведены в таблице 3.

1.1.3 Выделение и анализ узких фракций АУ

Узкие фракции МАУ и БАУ выделяют методом ВЭЖХ из БФ-2 на препаративной колонке размером $l \times d = 300 \times 15$ мм, заполненной силикагелем КСК. Аналогичные результаты получены и для БФ-1.

Исследование индивидуального состава выделенных узких фракций АУ проводят методом КГХ, данные по этим разделениям приведены в таблице 3. АУ идентифицируют по линейным и логарифмическим индексам удерживания и дополнительно графическим методом по линейной зависимости между логарифмом удерживаемого объема ($\lg V_a$) или времени удерживания членов гомологического ряда и каким-либо свойством, закономерно изменяющимся в пределах этого ряда, например, числом углеродных атомов (n_c), температурой кипения и т.д.

На рис. 4 и 5 приведены полученные на капиллярной колонке с Карбовакс 20 М хроматограммы узких фракций МАУ и БАУ, выделенные методом ВЭЖХ из БФ-2 на препаративной колонке размером $l \times d = 300 \times 15$ мм, заполненной силикагелем КСК. Аналогичные результаты получены и для БФ-1. Фаза Карбовакс 20 М оказалась селективной к моноароматическим углеводородам, что особенно ценно, поскольку целью исследования являлась идентификация моноароматической фракции углеводородов, составляющей 90-95 % всех АУ.

Таблица 4. Времена удерживания (t), относительные (бензол) удерживаемые объемы ($V_R^{отн}$) и линейные индексы удерживания (I_L) АУ бензиновых фракций БФ-1 и БФ-2

БФ-2			БФ-1			
t, c	$V_R^{отн}$	I_L	t, c	$V_R^{отн}$	I_L	$lg V_R^{отн}$
330	1.72	10.20	261	1.00	9.35	0
428	2.75	11.00	335	1.77	10.26	0.248
446	2.95	11.08	446	3.14	11.08	0.497
468	3.17	11.18	465	3.14	11.18	0.497
			526	3.78	11.44	0.578
580	3.36	11.67	558	4.12	11.59	0.616
624	4.82	11.87	610	4.67	11.82	0.669
660	5.20	12.01	652	5.11	12.00	0.708
726	5.89	12.15	709	5.71	12.12	0.756
785	6.51	12.27	770	6.35	12.24	0.803
850	7.20	12.41	780	6.46	12.26	0.810
942	8.16	12.60	840	7.09	12.39	0.851
1062	9.43	12.85	929	8.03	12.57	0.904
1104	9.87	12.94	974	8.50	12.67	0.929
1286	11.78	13.23	1025	9.04	12.77	0.956
1758	16.75	13.93	1078	9.60	12.88	0.982
			1157	10.43	13.03	
			1205	10.93	13.11	
			1254	11.45	13.18	
			1321	12.15	13.28	
			1469	13.71	13.50	1.136
			1548	14.54	13.62	1.163
			1638	15.49	13.75	1.191
			1742	16.58	13.91	1.220

На хроматограмме моноароматической фракции (рис.4) наблюдается 22 пика, а для биароматической (рис.5) – два пика, что хорошо согласуется с температурными пределами кипения этих фракций. В таблицах 4 и 5 приведены рассчитанные из хроматограмм параметры удерживания веществ, содержащихся в исследуемых фракциях. Сравнивая полученные значения индексов удерживания и относительных удерживаемых объемов с литературными данными для фазы, идентифицируют компоненты моноароматической фракции в БФ-1 и БФ-2 (таблица 5). Для подтверждения надежности идентификации строят графики зависимости логарифма удерживаемого объема lgV_a от числа атомов углерода n_c в молекуле углеводорода для гомологических рядов (рис. 6). Логарифмы удерживаемых объемов АУ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, ложатся на прямую линию, что подтверждает правильность и надежность идентификации.

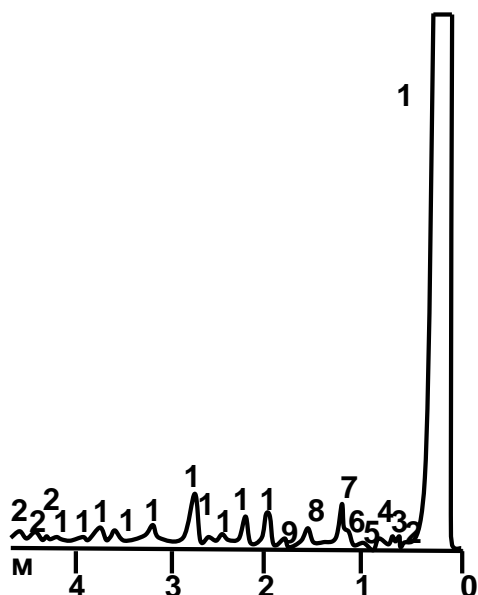


Рис. 4. Хроматограмма бензольной фракции бензинового топлива БФ-2 на капиллярной колонке с неподвижной фазой Карбовакс 20М

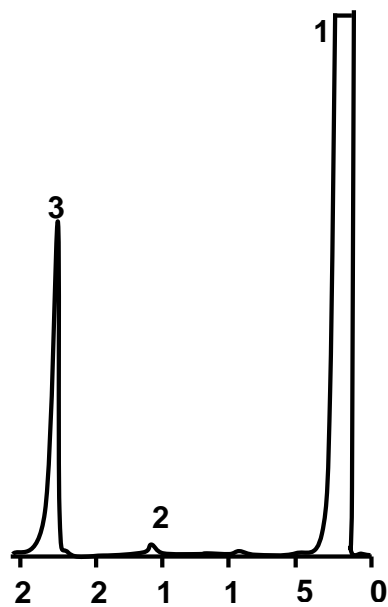


Рис. 5. Хроматограмма нафталиновой фракции бензинового топлива БФ-2 на капиллярной колонке с неподвижной фазой Карбовакс 20М (1-растворитель, 2-нафталин, 3 - метилнафталин)

Таблица 5. Идентификация компонентов бензольных фракций БФ-1 и БФ-2 по рассчитанным логарифмическим индексам удерживания I на стационарной фазе Карбовакс20М

Идентифицированный компонент	БФ-1		БФ-2	
	t, c	I	t, c	I
Бензол	261	971	262	971
Толуол	335	1035	330	1026
Этилбензол	446	1111	428	1101
м- + п-Ксилолы	465	1122	468	1123
Изопропилбензол	526	1151		
о-Ксилол	558	1169	580	1174
н-пропилбензол	610	1186	624	1180
1-Метил-3-этилбензол+ 1-Метил-4-этилбензол	652	1200	660	1202
1,3,5-Триметилбензол+ изобутилбензол	709	1216	726	1220
1-Метил-2-этилбензол	770	1231		
1-Метил-изопропилбензол	780	1234	785	1235
1,2,4-Триметилбензол	840	1248	850	1249
1-Метил-4пропилбензол+ 1-метил-3-пропилбензол	929	1265	942	1262
н-Бутилбензол	974	1274		
1,2-Диэтилбензол	1025	1283	1062	1289
1,2,3 – Триметилбензол	1078	1291	1104	1295
1,4-Диметил-2-этилбензол	1157	1304		
1,3-Диметил-4-этилбензол	1205	1314		

1,3-Диметил-2-этилбензол	1469	1357		
1,2-Диметил-3-этилбензол	1548	1368		
1,2,4,5-Тетраметилбензол	1638	1380		
1,2,3,5-Тетраметилбензол	1742	1393	1758	1395
Метки алканов				
Метан	149		149	
Нонан	237		237	
Декан	305		305	
Ундекан	427		427	
Додекан	651		651	
Тридекан	1133		1131	
Тетрадекан	1801		1801	

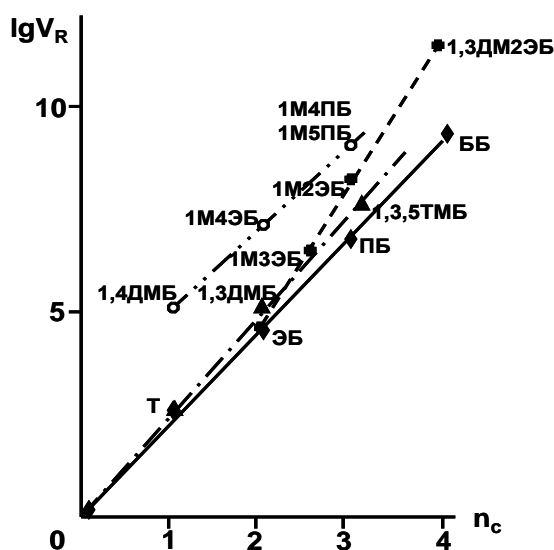


Рис. 6. Зависимость логарифма удерживаемого объема ($\lg V_R$) от числа углеродных атомов в молекуле ароматических углеводородов: Б – бензол; ДМБ – диметилбензол; МПБ – метилпропилбензол; ББ – бутилбензол; Т – толуол; ЭБ – этилбензол; ПБ – пропилбензол; ТМБ – триметилбензол.

$$I = 100 \cdot \frac{\lg V_{g,x}^0 - \lg V_{g,n}^0}{\lg V_{g,n+1}^0 - \lg V_{g,n}^0} + 100n \quad (1)$$

где V_g^0 – удельный объем удерживания, x , n и $(n+1)$ – индексы неизвестного соединения и двух алкановых углеводородов, располагающихся друг за другом в одном гомологическом ряду.

2. Определение алкенов в бензинах

2.1 Введение

Ужесточение экологических требований к качеству нефтяных топлив ограничивает содержание в бензинах ароматических углеводородов, сернистых соединений, а также и алкенов. Последние присутствуют в нефтях в незначительных количествах, но значительно больше их содержится в продуктах деструктивной переработки нефти. Непредельные углеводороды отличаются высокой реакционной способностью и поэтому легко полимеризуются и осмоляются, что приводит к снижению срока службы двигателей. В настоящее время в бензинах Евро-4 и Евро-5 разрешается присутствие только 14 масс. % непредельных углеводородов, в свою очередь, в бензинах Евро-6 присутствие непредельных углеводородов ограничено 11% масс. В настоящее время в

состав товарных бензинов все больше вовлекаются в качестве компонентов бензины каталитического крекинга, содержащие алкены в количествах до 30-40%. Вовлечение этих компонентов не только расширяет сырьевую базу бензинов, но и позволяет увеличивать их октановые числа, поэтому в бензинах марки Евро-3 и Евро-4 рекомендуется контролировать содержание алкенов (таблица 6). В настоящее время для определения суммарного содержания алкенов используется стандартный метод ASTM D1315, так называемый метод флуоресцентного индикатора (ФИА). Метод основан на селективном разделении НУ, алкенов и АУ на колонке с силикагелем. Флуоресцентный индикатор, добавленный в исследуемую пробу, также селективно разделяется на силикагеле, обозначая границы раздела вышеуказанных групп. Метод ФИА имеет плохую воспроизводимость, ошибка при определении алкенов в разных лабораториях может достигать 30-40% отн.

Таблица 6. Сравнительные данные требований стандартов Евро-2, Евро-3, Евро-4, Евро-5 и Евро-6 для автомобильных бензинов

Показатели	Требования				
	Евро-2	Евро-3	Евро-4	Евро-5	Евро-6
Бензол, % масс., не более	5,0	1,0	1,0	1,0	0,8
Сера, не более	0,05 %	150 ppm	30 ppm	10 ppm	10 ppm
Ароматические компоненты, % масс., не более	–	42	35	35	24
Олефиновые компоненты, % масс., не более	–	18	18	18	11
Кислород, не более%	–	2,7	2,7	2,7	2,7
Фракционный состав, % масс					
до 100°C перегоняется, не менее	–	46	46	46	46
до 150°C перегоняется, не менее	–	75	75	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не менее	–	60	60	35-80	35-80
Наличие моющих присадок	–	Обяз.	Обяз.	Обяз.	Обяз.

2.2 Экспериментальная часть

2.2.1 Анализ алкенов в бензинах методом капиллярной газовой хроматографии (КГХ)

Индивидуальный анализ алкенов может быть проведен методом КГХ на хроматографе фирмы «Вариан» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя используют гелий с расходом 80 мл/мин с делителем потока 1/100, колонка длиной 100 м с внутренним диаметром 0.25 мм, заполненная силоксановой фазой. При разделении используют программирование температуры от 20°C до 270 °C. До 50 °C программирование осуществляют со скоростью 1 град/мин, с 50°C до 130°C – 2 град/мин, после 130°C – 4 град/мин. Полученные все данные суммируют для определения содержания алкенов. Методика очень сложная, длительная и трудоемкая.

Для определения алкенов в бензинах применяют метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с использованием рефрактометрического детектора. На рис. 7 приведена хроматограмма разделения товарного бензина стандарта Евро-4 на колонке, заполненной алюминированным силикагелем КСК с применением рефрактометрического детектора. За счет высокой эффективности и селективности хроматографической колонки можно разделить НУ, алкены и АУ. С помощью метода «абсолютной» калибровки проводят количественное определение суммарного содержания алкенов в бензинах стандарта Евро 4. Для подтверждения правильности полученных результатов проведут сравнение с данными КГХ (таблица 7). Удовлетворительное совпадение результатов двух методов подтверждает правильность используемой методики.

Таблица 7. Сравнительные результаты определения алкенов в бензинах методами КГХ и ВЭЖХ

п/п	Углеводороды	КГХ		ВЭЖХ		
		объем., %	масс., %		объем., %	масс., %
	Ароматика	37,807	38,611		40,012	41,214
	Изо-парафины	30,868	29,119	Суммарные насыщенные углеводороды	44,121	43,754
	Нафтены	4,866	4,895			
	n-Парафины	15,089	15,852			
	Алкены	9,705	10,450		10,262	11,041
	Неизвестные углеводороды	1,665	1,075		5,595	4,991
	Всего:	100,00	100,00		100,00	100,00

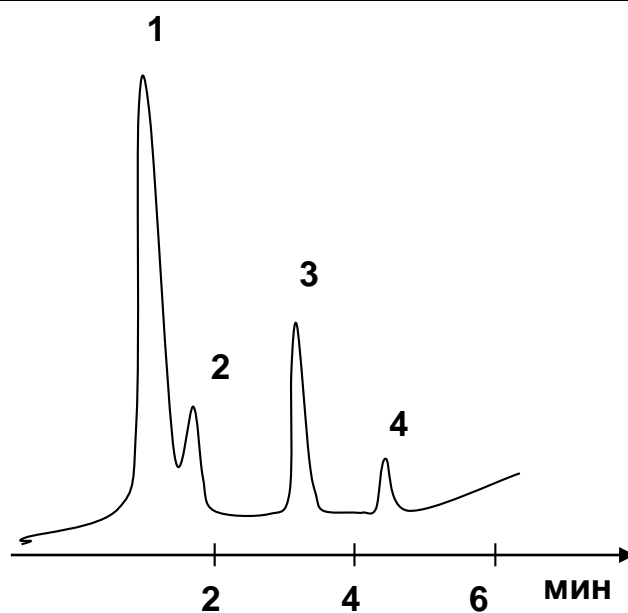


Рис. 7. Групповое разделение бензина стандарта Евро 4 на силикагеле КСК, модифицированном катионом алюминия из гексана. Детектор – рефрактометр. 1. Насыщенные углеводороды; 2. Алкены; 3. Моноциклические ароматические углеводороды; 4. Бициклические ароматические углеводороды

2.2.2 Определение олефинов в прямогонном бензине методом ВЭЖХ

Высокой точности и экспрессности в суммарном определении непредельных углеводородов в бензинах можно достичь, применяя для группового анализа метод ВЭЖХ с использованием новых высокоселективных катионированных силикагелей.

Групповое разделение бензинов осуществляют на жидкостном хроматографе фирмы «Джилсон» с рефрактометрическим детектором с использованием высокоэффективных стальных хроматографических колонок с «зеркальной» внутренней поверхностью длиной 150 мм и диаметром 4.6 мм с эффективностью колонок 50000–60000 теоретических тарелок на 1 м колонки по бензолу. Колонки заполняют 5 мкм силикагелем КСК, модифицированным катионами алюминия и кальция, удельная поверхность адсорбента 350 м²/г, а диаметр пор 1000 Å. Элюент - абсолютный гексан со скоростью истечения 1мл/мин.

Для анализа используют новые отечественные селективные адсорбенты на основе кремнезема для группового разделения бензинов. Оптимизация позволяет оценить влияние катионирования поверхности силикагеля КСК на адсорбцию бензола, α -метилнафталина, фенантрена из гексана. Полученные образцы адсорбентов обладают большими коэффициентами селективности α и K' , чем исходный силикагель КСК. Для ряда нафталина это увеличение примерно в 2.5 раза больше по отношению к бензолу (таблица 8).

На рис. 8 приведена хроматограмма разделения товарного бензина стандарта Евро-4 на колонке, заполненной силикагелем КСК, модифицированным катионом алюминия из гексана. За счет высокой эффективности и селективности хроматографической колонки возможно разделить насыщенные, непредельные и ароматические углеводороды. Метод абсолютной градуировки позволяет провести количественное определение суммарного содержания непредельных углеводородов в бензине Евро-4.

Таблица 8. Селективность использованных адсорбентов для ВЭЖХ

Адсорбент	$K' = (t-t_0)/t_0$			$\alpha_C = K_i/K_{CT(6)}$	
	0.3	0.5	0.8	1.7	2.7
Силикагель КСК-2	0.3	0.5	0.8	1.7	2.7
Силикагель, модифицированный катионом Ca^{2+}	0.35	0.7	1.85	2	5.3
Силикагель, модифицированный катионом Al^{3+}	0.48	1	2.7	2.1	5.7

K' – коэффициент емкости, K^{CT} – коэффициент емкости стандарта, t – время выхода ароматического углеводорода, t_0 – время выхода несорбируемого компонента, α_C – коэффициент селективности разделения АУ.

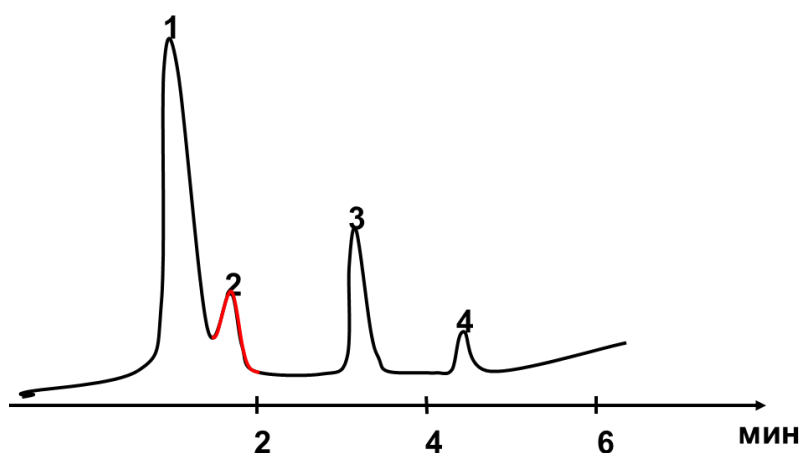


Рис. 8. Групповое разделение бензина стандарта Евро-4 на силикагеле КСК, модифицированном катионом алюминия из гексана: 1 – насыщенные углеводороды; 2 – непредельные углеводороды; 3 – моноциклические ароматические углеводороды; 4 – бициклические ароматические углеводороды

3. Определение группового углеводородного состава дизельных топлив

Использование моторных топлив утяжеленного фракционного состава предъявляет особые требования к их химическому составу, который должен обеспечивать требуемые показатели их качества. По данным стандартов Евро-3 и Евро-4 особое внимание уделяется таким показателям дизельного топлива (ДТ), как цетановое число, вязкость, содержание серы, АУ и др. При определении АУ в ДТ важен групповой состав этих фракций, позволяющий определять содержание МАУ, БАУ, ТАУ и сумму насыщенных углеводородов (н-алканы, изо-алканы и наftenовые углеводороды). Для определения химического группового состава ДТ используют методику разделения различных углеводородов на колонках, заполненных катионированными силикагелями методом ВЭЖХ с использованием спектрофотометрического детектора.

3.1 Экспериментальная часть

Для работы используют хроматографические колонки эффективностью 50 000 – 60 000 теоретических тарелок на 1 метр колонки по бензолу. В качестве элюента используют абсолютный гексан с расходом 1,0 мл/мин.

Учитывая большое различие в чувствительности УФ-детектора по отношению к АУ различной структуры, были выбраны такие длины волн снятия УФ-спектров, при которых значения молярных коэффициентов экстинкции углеводородов определенной структуры имеют минимальные отличия и при анализе искусственной смеси достигается хорошее разделение (рис.9). Исследования проводят по УФ-спектрам как индивидуальных АУ, так и по фракциям, препаративно выделенным из дизельного топлива.

Фракции МАУ, БАУ и ТАУ выделяют методом препаративной ВЭЖХ из образцов ДТ на колонке длиной 500 мм и диаметром 15 мм, заполненной силикагелем КСК, модифицированным катионом кальция. Используют следующие длины волн: для МАУ – 218 нм, для БАУ – 230 нм, для ТАУ – 255 нм.

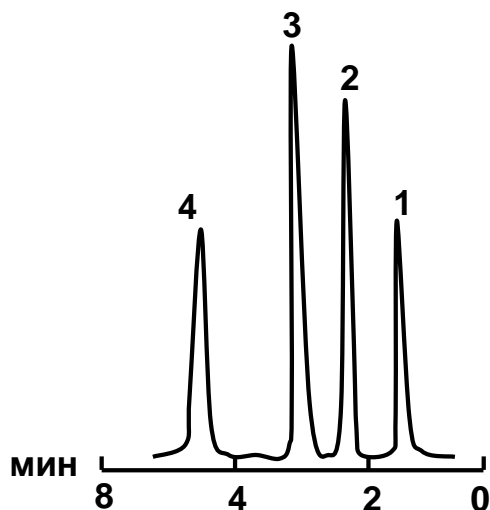


Рис. 9. Хроматограммы искусственной смеси (1 – CCl_4 ; 2 – бензол; 3 – нафталин; 4 – фенантрен)

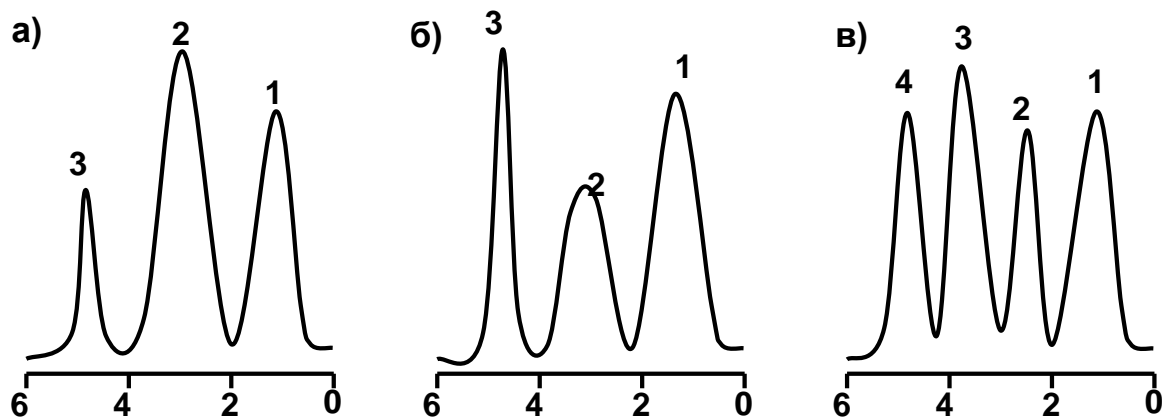


Рис. 10. Хроматограммы дизельного топлива при различных длинах волн УФ-детектора: а) 218 нм, б) 230 нм, в) 255 нм (1-насыщенные углеводороды, 2 – МАУ, 3 – БАУ, 4 – ТАУ) В качестве свидетеля НУ выступал CCl_4

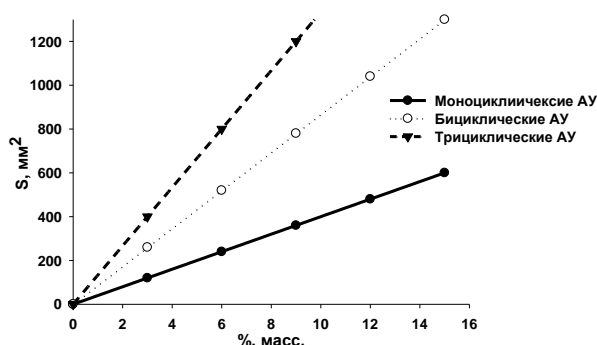


Рис. 11. Зависимость площади хроматографического пика от содержания определяемых групп АУ

На рис. 10 представлены хроматограммы группового разделения ДТ при различных длинах волн, свидетельствующие о полном групповом разделении этой фракции. При выбранных длинах волн определяют молярные коэффициенты экстинкции препаративно выделенных фракций АУ. Эти величины отличаются незначительно, что позволяет провести количественный анализ по методу «абсолютной» калибровки. На рис. 11 приведены калибровочные графики зависимости площади хроматографического пика АУ при различных длинах волн от содержания каждой группы АУ (МАУ, БАУ, ТАУ). С их помощью определяют содержание МАУ, БАУ и ТАУ в ДТ нефти. Для оценки правильности и надежности количественного определения АУ в этих фракциях проводят анализ искусственных смесей, моделирующих реальное ДТ: бензола, α -метилнафталина и фенантрена в гексане. Результаты, полученные в обоих случаях, удовлетворительно совпадают.

4. Определение ароматических углеводородов в масляных дистиллятах нефти методом ВЖЭХ на катионированных силикагелях

Изменение состава перерабатываемой нефти и мазута, поступающего на комбинированный масляный комплекс (КМ-2), а также отсутствие на заводах точных и экспрессных методов определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел в нефти и мазуте не позволяет правильно оценить эффективность работы комплекса КМ-2. Поскольку идентификация отдельных компонентов пробы в настоящее время осуществляется методом ИК-спектроскопии, где наложение спектров сильно препятствует точному определению АУ и др., то необходимо применять более высокочувствительные методы, такие как ВЭЖХ, экстракция, диализ.

Существует «метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел» в соответствии с ГОСТ 11244-76, который позволяет определять состав масляных дистиллятов. В основе метода лежит ректификация нефти на фракции, отделение фракций, выкипающих до 350°C, депарафинизация фракции с температурой кипения выше 350°C, содержащих большое количество твердых парафинов, деасфальтизация остатка с температурой кипения выше 490°C, разделение полученных фракций адсорбционным методом на группы углеводородов. Однако, этот метод длителен (35-40 часов) и требует для анализа не менее 50-100 г исследуемого нефтяного остатка.

Основными факторами, влияющими на адсорбционную очистку, является природа исходного сырья, то есть его структурно-групповой состав, вид растворителя, применяющегося для снижения вязкости масла, химическая природа адсорбата и его активность, температура процесса, скорость прохождения анализируемого образца и растворителя при десорбции отдельных углеводородов через колонку.

Для четкого группового разделения анализируемого образца на группы углеводородов анализу необходимо подвергать нефтепродукты узкого фракционного состава. В противном случае могут одновременно адсорбироваться высокомолекулярные парафино-нафтеновые и низкомолекулярные АУ.

Наиболее распространенными адсорбентами для четкого группового разделения масляной фракции на группы углеводородов являются силикагели АСК и КСК. Селективность разделения АУ на этих адсорбентах недостаточна при анализе сложных нефтяных фракций и, несмотря на высокую эффективность используемых в работе колонок, не удается достичь полного группового разделения хроматографических пиков реальных смесей АУ на этих адсорбентах.

4.1. Экспериментальная часть

Для определения АУ в масляных дистиллятах методом ВЭЖХ на катионированных силикагелях разработана методика, предполагающая при адсорбционной очистке полярным адсорбентом для понижения вязкости среды и улучшения диффузии адсорбированных веществ в поры адсорбента использование растворителя. Поскольку растворитель в большей или меньшей степени адсорбируется на поверхности адсорбента, уменьшая тем самым степень извлечения растворенного вещества, используют неполярные вещества, такие как изо-октан, н-пентан, н-гексан.

В качестве растворителя для выделения и определения содержания в пробе АУ можно использовать бензол, который является вредным и токсичным веществом. С целью замены бензола на менее токсичный растворитель нами был выбран толуол (таблица 9). Замена бензола на толуол не снижает точность анализа. При оптимизации процесса хроматографического разделения масляного дистиллята подобраны наилучшие условия процесса: температура, соотношение адсорбент-дистиллят, влияние скорости пропускания растворителя через колонку. Для разделения дистиллята на отдельные углеводородные фракции оптимальной температурой является 25°C, а соотношение адсорбент: дистиллят = 10:1, скорость пропускания растворителя не должна превышать 3,5 мл /мин. Выше этой величины процесс хроматографического разделения резко ухудшается.

Таблица 9. Влияние растворителя на выход отдельных углеводородных групп (%масс) в расчете на дистиллят.

№ п/п	Наименование выделенных углеводородных групп	Растворитель	
		Бензол	Толуол
1	Парафино-нафтеновые	43.60	45.80
2	Ароматические группы 1	23.50	23.46

3	Сумма парафино-нафтеновых и ароматической группы 1	67.10	69.26
4	Ароматические группы 2	3.73	4.34
5	Сумма ароматических групп 3 и 4	19.29	15.94
6	Смолы	1.11	1.65
7	Потери	8.78	8.80

На рис.12 приведена хроматограмма группового разделения очищенной пробы масляного дистиллята на алюминированном силикагеле из гексана. Рис. 15 свидетельствует о хорошем групповом разделении сложной фракции масляного дистиллята. время общего анализа сократилось с 40 до 8 часов. Разброс полученных результатов не превышал величины 0,5% масс

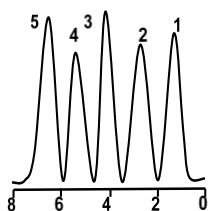


Рис.12. Хроматограмма группового разделения очищенной пробы масляного дистиллята на алюминированном силикагеле из гексана.

4. Контрольные вопросы

1. Для чего нужна комбинация методов КГХ и ВЭЖХ при анализе бензинов?
2. Для чего проводится катионирование поверхности силикагеля?
3. Почему необходимо анализировать алкены в нефтях и деструктивных фракциях переработки нефти?
4. Как проводится количественный анализ АУ в бензинах?
5. Какие колонки используют при анализе бензинов методами КГХ и ВЭЖХ?
6. Чем важен анализ нафталиновых углеводородов в дизельных топливах? Как его проводят? Схема идентификации АУ в дизельных топливах.
7. Почему необходимо проводить анализ АУ в дизельных топливах при разных длинах волн?
8. Как правильно провести количественный анализ АУ в дизельных топливах?
9. Для чего нужна пробоподготовка при анализе масляных дистиллятов нефти?
10. Для чего нужна оптимизация процесса?

5. Литература

1. А.В. Киселёв, Я.И. Яшин. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. Москва, изд. «Химия», 1979 г.
2. А.В. Киселёв, В.П. Древинг. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. Москва, изд. Московского университета, 1973 г.
3. К.А. Гольдберг, М.С. Вигдергауз. Курс газовой хроматографии. Москва, изд. «Химия», 1974 г.
4. Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Изд. Ленинградского университета, изд. «Химия», 1973, переработанное издание, Ленинград, изд. «Химия», 1978.
5. К.И. Сакодинский, В.В. Бражников, С.А. Волков, В.Ю. Зельвенский, Э.С. Галкина, В.Д. Шатц. Аналитическая хроматография. Москва, 1993 г.
6. Б.А. Руденко, Г.И. Руденко. Высокоэффективные хроматографические процессы. Москва, 2002 г.
7. С.В. Егазьянц. Хроматографические методы анализа нефтепродуктов (обзор). Вестник МГУ, серия 2 «Химия». 2009 г. Т.50., №2, С. 75-99

Определение квантового выхода флуоресценции конденсированных ароматических соединений относительным методом

Автор: кандидат химических наук А.В. Хорошутин

Задача содержит теоретические основы флуоресценции как одного из неdestructивных методов исследования веществ, дающих информацию о процессах взаимодействия на молекулярном уровне, а также рекомендации для практической отработки методики определения квантового выхода флуоресценции конденсированных ароматических соединений на примере нафталимида относительным методом

Содержание

1. Теоретическая часть
2. Экспериментальная часть
 - 2.1 Оборудование
 - 2.2 Реактивы
 - 2.3 Методика проведения эксперимента
3. Обработка и представление результатов
4. Контрольные вопросы
5. Литература

1. Теоретическая часть

Спектроскопические методы исследования – одни из наиболее мощных неdestructивных методов исследования веществ, дающие информацию о процессах взаимодействия на молекулярном уровне. Спектральные методы исследования широко используют для изучения веществ и процессов. Эти методы связаны по своей природе с процессами поглощения или испускания электромагнитного излучения в результате переходов между квантованными энергетическими уровнями. Следовательно, эти методы дают информацию о процессах взаимодействия на молекулярном уровне.

Явление *люминесценции* широко используют в химии для исследования процессов, связанных с изменениями электронного состояния вещества, как самого, так и его составляющих молекул или ионов. В основе люминесценции лежит явление испускания света частицей, находящейся в возбужденном электронном состоянии. Частицы или вещества, способные к люминесценции, называют люминофорами. Изменение спектров возбуждения или испускания (определение см. ниже) несет в себе важную информацию о химическом составе системы, кинетике процессов, формах нахождения люминофора в гомогенных и гетерогенных средах.

Возбуждать люминесценцию можно разными способами, например, светом (*фотолюминесценция*), электричеством (*электролюминесценция*), химическим воздействием (*хемилюминесценцию*) и др. По времени жизни и мультиплетности возбуждённого и основного состояний люминесценцию подразделяют на **флуоресценцию** и **фосфоресценцию**. Флуоресценция – быстро затухающее излучение, связанное с переходом между состояниями без изменения мультиплетности системы, например, из возбужденного синглетного в основное синглетное состояние. Фосфоресценция – медленно затухающее излучение, отвечающее переходу между состояниями с разной мультиплетностью, например, из триплетного в синглетное.

Индивидуальными характеристиками люминофора служат длина волны испускания и время жизни возбуждённого состояния. При наличии в системе нескольких компонентов-люминофоров их индивидуальное определение возможно на основе спектральных и/или временных характеристик.

Для схематического изображения процессов, происходящих при поглощении, преобразовании и испускании энергии в процессе люминесценции часто используют диаграммы Яблонского (рис. 1)

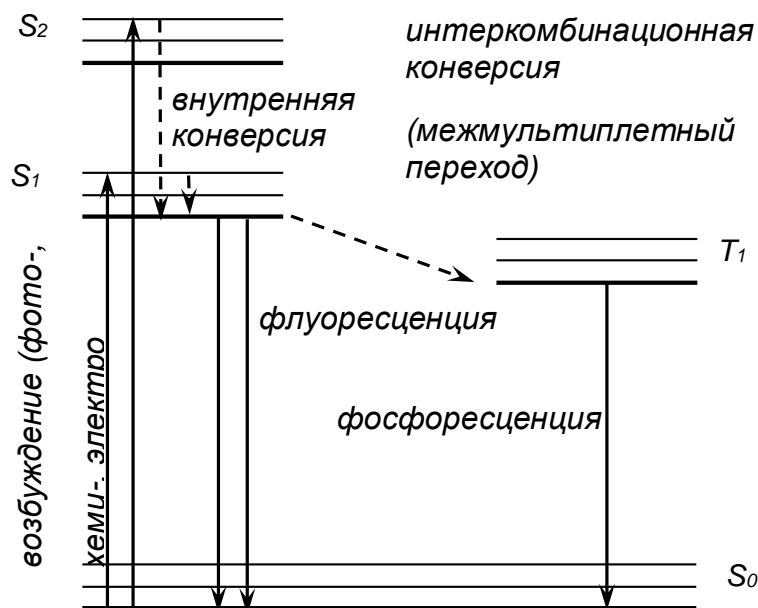


Рис. 1. Диаграмма Яблонского. Различные состояния с наборами соответствующих им колебательных уровней: S_0 , S_1 , S_2 – электронные состояния с одинаковой мультиплетностью (синглеты); T_1 – триплетное электронное состояние.

В случае самого распространенного типа люминесценции – фотолюминесценции – возбуждение системы обеспечивается облучением с фиксированной длиной волны. **Спектры возбуждения люминесценции** представляет собой зависимость интенсивности испускания при фиксированной длине волны от длины волны возбуждения. Спектры, отвечающие излучению энергии, называют **спектрами испускания**, или спектрами **люминесценции**; они представляют собой зависимость интенсивности испускаемого излучения от его длины волны. Если испускание возбужденной молекулы происходит из единственного состояния, то спектр поглощения совпадает по форме со спектром возбуждения люминесценции. На практике возможность записи того или иного спектра реализуется различными способами. Так, спектр поглощения получают, регистрируя интенсивность излучения, прошедшего сквозь образец при изменении длины волны монохроматического излучения, выделенного с помощью монохроматора (рис. 2)

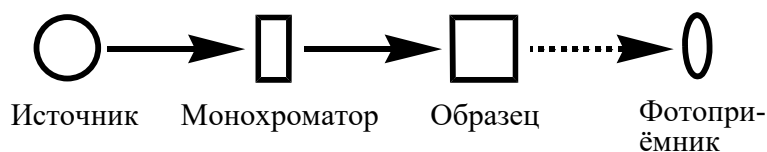


Рис. 2. Оптическая схема регистрации поглощения излучения однолучевым прибором.

Наиболее часто для получения спектров люминесценции, а также спектров возбуждения люминесценции аппаратно реализуют другую оптическую схему (рис. 3). В ней регистрацию люминесценции осуществляют в направлении распространения испускаемого излучения, перпендикулярном по отношению к направлению возбуждающего излучения (для уменьшения попадания возбуждающего излучения в фотоприемник).

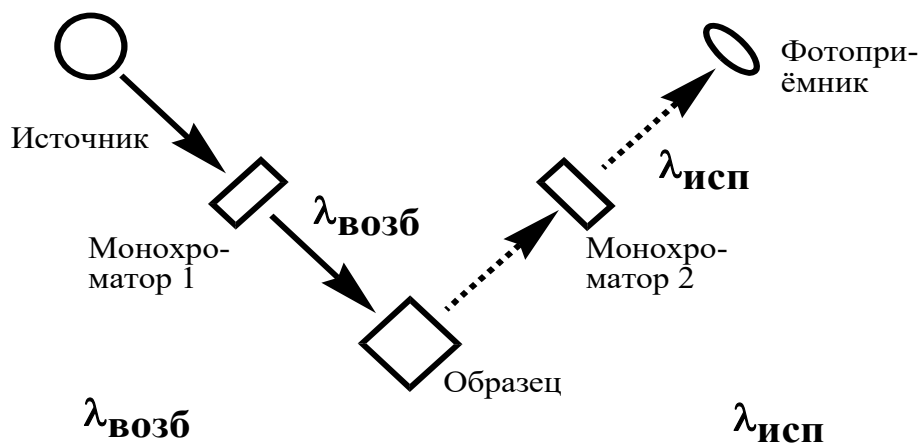


Рис. 3. Оптическая схема регистрации люминесценции при различных режимах работы монохроматоров.

Кроме того, часто в приборах существует возможность разложения в спектр как возбуждающего, так и испускаемого образцом излучения. Для этого в него вводят два монохроматора. Выделяя с помощью монохроматора 1 длину волны излучения ($\lambda_{\text{возб}}$) и используя для записи испускаемого монохроматором 2, получают **спектр люминесценции** образца. Если же при помощи монохроматора 2 фиксируют длину волны испускаемого ($\lambda_{\text{исп}}$), то, изменяя длину волны на монохроматоре 1, получают **спектр возбуждения люминесценции** образца.

В случае единственного испускающего возбужденного состояния спектр люминесценции не зависит от длины волны возбуждения. Избыток энергии возбуждения (рис. 4) над нижним электронно-колебательным возбужденным уровнем (S_1) расходуется на внутреннюю конверсию люминофора. Этот факт является основополагающим при доказательстве присутствия в системе люминофора. Для люминофоров выполняется правило зеркальной симметрии Лёвшина, согласно которому спектры поглощения и люминесценции, построенные в одних координатах, выглядят как зеркальные отражения друг друга. Если в спектре поглощения присутствуют несколько полос, то зеркальной по отношению к спектру люминесценции будет та полоса, которая отвечает возбужденному состоянию, из которого в свою очередь происходит испускание. С помощью правила Лёвшина можно идентифицировать такие полосы поглощения.

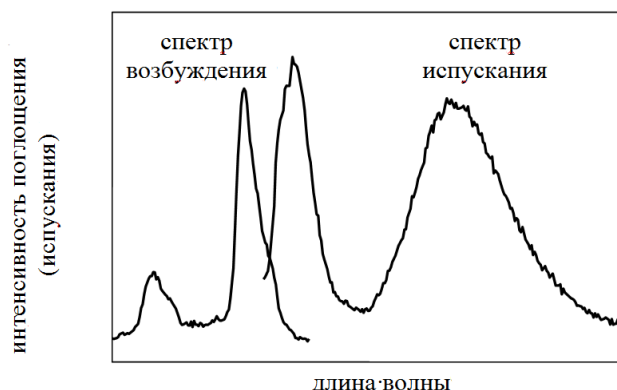


Рис. 4. Спектр возбуждения люминесценции и спектр люминесценции, представленные в одних координатах.

Правило Лёвшина выполняется, если геометрии молекул в основном и возбужденном состояниях близки, а также близки энергии их колебательных уровней в этих состояниях. Возбуждение, как правило, происходит с нижнего колебательного уровня основного состояния на случайный (соответствующий конкретной энергии

поглощаемого кванта) уровень. Поэтому форма пика в спектре поглощения отвечает распределению колебательных уровней возбужденного состояния. Испускание же, как правило, протекает после внутренней конверсии (или релаксации) с более высоких колебательных уровней электронного возбужденного состояния на низший. Распределение квантов испускания по энергиям в таком случае соответствует колебательным уровням основного состояния. В ряде случаев можно наблюдать отклонения от этого правила. Обычно это связано с различием в геометрии молекул в основном и возбужденном состояниях или формированием специфических возбужденных частиц, таких как *эксимеры* или *эксиплексы*.³ При возбуждении люминесценции в конденсированной фазе происходит сдвиг линий спектра испускания в длинноволновую область, называемый сдвигом Стокса.

Важной характеристикой люминесценции является *квантовый выход*, представляющий собой отношение количеств испущенных и поглощенных фотонов. Его максимальное значение, равное единице, может быть достигнуто, если все возбужденные молекулы переходят в основное состояние (релаксируют) через излучательный путь. Отношение молекул, релаксирующих по излучательному и безызлучательному путям, можно также выразить через скорости испускания фотона и скорости безызлучательной конверсии. Тогда квантовый выход, близкий к единице, соответствует тому, что константа скорости внутренней безызлучательной конверсии много меньше константы скорости испускания фотона.

Различают также и *энергетический выход* люминесценции, а именно – отношение испускаемой энергии к поглощенной. Рассчитать его можно, домножив квантовый выход на отношение энергий излученных и поглощенных квантов. Поскольку испускание происходит на более длинных волнах, энергии квантов испускания меньше. Это же показано и на диаграмме Яблонского, где видно, что внутренняя конверсия приводит к уменьшению энергии испускаемых квантов по отношению к поглощенным. Такое уменьшение называется *стоксовыми потерями*. Из-за таких потерь энергетический выход люминесценции всегда меньше единицы, даже если квантовый выход и количественный.

На выход люминесценции влияет и среда, окружающая люминофор. Поскольку процессы поглощения и испускания световых квантов являются статистическими, то состав среды может влиять на эффективность процесса. Так, растворенный кислород обладает эффектом тушения люминесценции, вызванным безызлучательным переносом энергии возбужденного состояния люминофора на молекулы кислорода. Таким образом, при исследовании люминесцентных свойств вещества необходимо принимать во внимание не только процессы, происходящие непосредственно с участием молекул люминофора, но и процессы с участием окружающей его среды.

При экспериментальном измерении квантового выхода считают, что мерой числа излученных квантов служит площадь под спектром флуоресценции, то есть эти величины прямо пропорциональны друг другу. Также считают, что и число поглощенных квантов пропорционально оптической плотности.

Чаще всего квантовый выход (Φ) люминесценции (флуоресценции или фосфоресценции) исследуемого вещества определяют по отношению к другому веществу, называемому *стандартом*, для которого он известен. Этот способ наиболее прост экспериментально, а измеренный таким способом квантовый выход называют *относительным квантовым выходом*. Для его расчета нужно измерить в одинаковых условиях площади под спектрами испускания как исследуемого вещества ($S_{\text{иссл}}$), так и стандарта ($S_{\text{ст}}$), оптические плотности этих веществ на длине волны возбуждения ($D_{\text{иссл}}$ и $D_{\text{ст}}$), а также показатели преломления растворителей ($n_{\text{иссл}}$ и $n_{\text{ст}}$), в которых происходят исследования. Расчет проводят по формуле:

³ *Эксимер* представляет собой возбужденный димер, в котором не происходит разделения заряда, в то время как *эксиплексами* называют комплексы с переносом заряда, образующиеся при фотовозбуждении.

$$\Phi_{иссл} = \frac{(1 - 10^{-D_{см}}) * S_{иссл} * n_{иссл}^2}{(1 - 10^{-D_{иссл}}) * S_{см} * n_{см}^2} \Phi_{см} \quad (1.1)$$

2. Экспериментальная часть

2.1 Оборудование

Однолучевой измеритель жидкостей «Флуорат-02-Панорама»;

Кварцевые кюветы для исследования флуоресценции 10x10x40 мм с пробками;

Пипет-дозаторы объёмом 20 мкл, 200 мкл, 1000 мкл с наконечниками;

Спектрофлуориметр (однолучевой измеритель жидкостей) «Флуорат-02-Панорама» – прибор для регистрации спектров пропускания растворов в УФ– и видимой области, а также для регистрации спектров люминесценции. Внешний вид прибора показан на рис. 5. В передней части прибора расположены кнопки управления, в верхней части – *кюветное отделение* для стандартных кювет с длиной *оптического пути* 1 см.

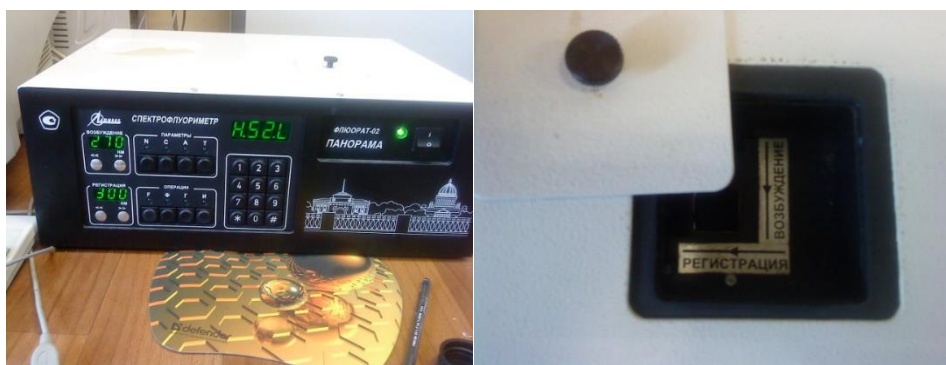


Рис. 5. Внешний вид прибора «Флуорат-02-Панорама» и вид кюветного отделения с крышкой.

Прибор построен по однолучевой схеме, оптическая схема прибора представлена на рис. 6.

Освещающий луч, источником которого является ксеноновая лампа (1), сначала проходит монохроматор канала возбуждения (3), который пропускает излучение лишь определённой длины волны. После монохроматора луч посредством светоделительной пластины (5) разделяется на два луча; только один из которых через образец (6). Оба луча попадают впоследствии на детекторы (11, 12), и степень погашения излучения раствором (*пропускание, $I/I_0 \equiv T, \%$*) определяется сравнением интенсивностей этих лучей. Таким образом, *оптическую плотность* раствора *D*, являющуюся функцией пропускания, а также спектр (зависимость *D* от длины волны) по отношению к растворителю, можно получить, записав последовательно два спектра – раствора сравнения и испытуемого раствора. Для минимизации попадания в детектор возбуждающего излучения, под углом в 90° к освещающему лучу (если смотреть относительно кюветного отделения), расположен монохроматор канала испускания (флуориметрического канала) (8), который также из общего спектра (флуоресценции либо фосфоресценции) выделяет излучение с некоей длиной волны. После этого оно попадает в приемник (9), который регистрирует его интенсивность.

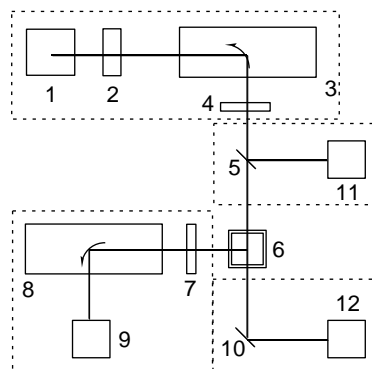


Рис. 6. Оптическая схема спектрофлуориметра “Флуорат-02-Панорама”. 1 - Ксеноновая лампа; 2 - устройство отсечки второго порядка дифракции; 3— монохроматор возбуждения; 4,7— светофильтры каналов возбуждения и регистрации люминесценции; 5, – светоделительная пластина; 6 – кювета с анализируемой пробой; 8 – монохроматор флуориметрического канала; 9 - фотоприёмник флуориметрического канала; 11 – фотоприёмник опорного канала; 12 – фотоприёмник канала пропускания (фотометрического).

Источником излучения является импульсная ксеноновая лампа (1), которая позволяет генерировать короткие световые импульсы длительностью около 1 мкс, с частотой повторения до 25 Гц. Это даёт возможность исследовать временные характеристики наведённого излучения – исследовать фосфоресценцию, которая длится некоторое время после прекращения освещения раствора. Можно также за непродолжительное время сделать несколько независимых измерений пропускания и люминесценции для множества (10, 25, 250) вспышек.

Регистрация люминесценции производится фотоумножителем (9). Диапазон измерения спектров поглощения данного прибора – 180 ÷ 860 нм, спектров испускания – 180 ÷ 720 нм. В составе прибора есть два независимо работающих монохроматора (3, 8), каждый из которых можно установить на определённую длину волны, либо задать ему сканировать излучение по длинам волн с записью определённого спектра. Управлять работой прибора можно с передней панели (рис. **Ошибка! Источник ссылки не найден.**), где есть кнопки и цифровые индикаторы, достаточные для этой задачи. Кроме того, можно осуществлять и управление, и сбор данных с персонального компьютера, используя программу Panorama Light, ярлык которой находится на рабочем столе компьютера.

2.2 Реактивы:

дистиллированная вода;

1н раствор H_2SO_4 ;

ацетонитрил CH_3CN ;

Растворы измеряемых веществ – сульфата хинина в 1н H_2SO_4 (стандарта);

нафталимида в CH_3CN (в качестве испытуемого вещества).

Растворы готовят заранее в такой концентрации, чтобы обеспечить правильное измерение квантового выхода: при приготовлении раствора в кювете на их основе обеспечить оптическую плотность $0.04 < D < 0.1$ при длине волны возбуждения.

2.3 Методика проведения эксперимента

1. Измерить спектр флуоресценции фонового раствора 1н H_2SO_4 Для этого необходимо сделать следующее:

а. С помощью пипет-дозатора налить в оптическую кювету указанный соответствующего раствора. От эксперимента к эксперименту объёмы растворителей и растворов измеряемых веществ (стандарта и исследуемого вещества) могут изменяться, для того, чтобы оптическая плотность в ходе эксперимента была правильной. Конкретные объёмы укажет ведущий практикума. Исходя из того, что объём

кюветы – 3.3 мл, объём добавляемого растворителя – 3 мл, раствора измеряемого соединения – 10 – 200 мкл. При сдаче задачи, однако, студенты должны проявить понимание принципов выбора правильной концентрации раствора, см. один из вопросов.

Внимание!! Нужно следить, чтобы в поршень, который находится внутри, близко к точке крепления наконечника, не попадали растворы. Для этого забор раствора в наконечник нужно осуществлять медленно, постепенно ослабляя нажатие пальца на кнопочку. При быстром заборе раствора, то есть при отпускании кнопочки дозатора и перемещении поршня под действием собственной пружины происходит заплёскивание раствора из наконечника внутрь на поршень. Это приводит к разъеданию прокладок и порче пипет-дозатора.

b. Поместить кювету с раствором 1н H₂SO₄ в кюветное отделение (синей меткой на себя).

c. Установить параметры съёмки спектров:

«развёртка по регистрации»;

возбуждение – 340 нм;

регистрация – 350-600 нм;

чувствительность ФЭУ – низкая;

число вспышек – 25;

каналы – отметить флажком измерение как флуометрии, так и фотометрии; коррекция – флуориметрия – «по опорному»; фотометрия – «по опорному»).

d. Нажать кнопку «Пуск» в программе, зарегистрировать спектр флуоресценции этого раствора.

e. экспортировать данные в Excel. («Файл – экспортировать», Excel).

Так же, как в пп.1(a-d), записать фоновый спектр ацетонитрила.

2. В кювету налить указанные количества 1н H₂SO₄ и раствора стандарта – сульфата хинина. Снять спектр, перенести в электронную таблицу.

3. В кювету налить указанные количества ацетонитрила и раствора *N*-фенил-5-ацетиламино-1,8-нафталимида. Записать спектр и также перенести в электронную таблицу. Таким образом, в одном файле, на одной простынке должны получиться 4 области, две – с фоновыми спектрами растворителей, и две – со спектрами веществ. Эти области лучше сразу разделить двумя пустыми столбцами ячеек.

4. Помыть кюветы трижды – ацетонитрилом и трижды – дистиллированной водой и высушить их.

При выполнении подряд нескольких команд экспорта в Excel каждый раз открывается новый файл. Рекомендуется брать данные из нового файла и перемещать их один, который время от времени сохранять.

3. Обработка и представление результатов.

1. Рассчитать оптические плотности растворов стандарта и исследуемого вещества. В каждой табличке данных, перенесённых с прибора, есть колонка Photo Y. На каждой строчке в ней – независимое измерение пропускания (*T*, доля единицы) раствора при длине волны возбуждения. Поэтому для каждой таблички нужно эти числа усреднить средствами Excel. После этого вычислить оптическую плотность (*D*) на длине волны возбуждения по формуле

$$D = \lg (T_{\text{фон}}/T_{\text{иссл}})$$

2. Получить исправленные (на фон) спектры флуоресценции как сульфата хинина, так и исследуемого вещества. Для этого для каждой длины волны из интенсивности спектра флуоресценции вещества вычесть интенсивность флуоресценции фонового спектра.

3. Рассчитать площади под спектрами флуоресценции, исправленными на фон. Средствами Excel это проще всего сделать численным интегрированием методом трапеций. Для каждого значения испускания I_i нужно вычислить значение выражения S_i (площадь элементарной трапеции под кривой испускания) по формуле (в нашем случае $\Delta\lambda = 1$)

$$S_i = (I_i + I_{i+1}) \cdot \Delta\lambda / 2$$

и записать значения в соседнюю колонку на простынке Excel (п. 1). Обратите внимание, что число элементарных трапеций на одну меньше числа измерений испускания.

3. Сумма значений площадей элементарных трапеций приблизительно равна площади под кривой ($S_{иссл} S_{см}$).

4. Рассчитать квантовый выход флуоресценции (Φ) по формуле. Квантовый выход стандарта принять равным 0.55. Показатель преломления 1н раствора H_2SO_4 принять равным показателю преломления воды (1.33), показатель преломления ацетонитрила – (1.34)

$$\Phi_{иссл} = \frac{(1 - 10^{-D_{см}}) \cdot S_{иссл} \cdot n_{иссл}^2}{(1 - 10^{-D_{иссл}}) \cdot S_{см} \cdot n_{см}^2} \Phi_{см}$$

5. Распечатать спектры, вычислить средние значения D и площади под спектрами, записать в тетради квантовый выход.

4. Контрольные вопросы

Прибор Флуорат Панорама.

1. Что является монохроматором в канале испускания, в канале поглощения?
2. Чем измеряют флуоресценцию (фосфоресценцию), пропускание?
3. Какова ширина спектральной щели?
4. Что является источником излучения? Имеет ли источник излучения собственный спектр? Если да, то как прибор учитывает этот собственный спектр?
5. Что находится по осям в спектрах а. поглощения б. флуоресценции?
6. Как прогревают лампу в приборе Флуорат Панорама?

Измерение флуоресценции

1. Каковы требования к образцу для измерения флуоресценции? (оптическая плотность, однородность)?
2. С чем связано то, что мы выбираем ту оптическую плотность, при которой меряем квантовый выход? Каких побочных эффектов мы пытаемся избежать?
3. Для чего важна однородность спектров?
4. Как выбирают длину волны для возбуждения?
5. Как выбирают стандарт для измерения квантового выхода флуоресценции?
6. С чем связано то, что при использовании разных растворителей для стандарта и для исследуемого вещества нужна поправка?
7. Можно ли измерять квантовый выход фосфоресценции с помощью стандарта флуоресценции?
8. Что является мерой числа поглощённых фотонов? Числа испущенных фотонов?
9. Качественно обоснуйте правило Лёвшина
10. Как изменится квантовый выход, если взять слишком концентрированный раствор стандарта?

11. Если опт. плотность на длине волны возбуждения – 0,05, а в макс. поглощения – 0,4, как это может повлиять на результат, и почему? Рассмотрите различные случаи расположения длины волны возбуждения относительно спектра поглощения.
12. Экспериментатор подобрал правильные длины волн возбуждения и их интервал для измерения испускания. Нарисуйте график зависимости площади под спектром испускания от оптической плотности на длине волны возбуждения, при постепенном добавлении красителя в кювету, и неизменности остальных условий.
13. Рассмотрите влияние полярности растворителя на свойства стандарта для измерения квантового выхода. Что будет, если стандарт испускает сильнее ожидаемого? Слабее ожидаемого?

5. Литература

1. Lakowitz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3 ed. 2006, Singapore: Springer Science + Business Media.
2. Лакович Д. Основы флуоресцентной спектроскопии. 1986, М.: Мир.

Алкилирование фенолов в присутствии катализаторов на основе мезопористых материалов

Автор: кандидат химических наук М.Ю. Таланова

Задача содержит теоретические основы реакции алкилирования ароматических соединений, а также материалы и рекомендации для практической отработки методик проведения каталитических экспериментов студентами Химического факультета МГУ.

Целью данной работы является:

- изучить теоретические основы процессов алкилирования ароматических углеводородов и, в частности, фенолов, олефинами;
- получить октилфенолы алкилированием фенола октенем-1 в присутствии кислотного мезопористого катализатора; в данной работе предлагается использовать PAF-SO₃H;
- рассмотреть факторы, влияющие на выход продуктов алкилирования;
- ознакомиться с методом анализа состава реакционной смеси с помощью ГЖХ.

Содержание

1. Теоретическая часть
 - 1.1 Алкилирование фенолов
 - 1.2 Катализаторы алкилирования.
 - 1.3.Механизм реакции
 - 1.4.Анализ продуктов.
2. Экспериментальная часть
 - 2.1 Оборудование и материалы.
 - 2.1.1 Субстраты.
 - 2.1.2 Катализатор.
 - 2.3 Методика каталитических экспериментов
 - 2.3.1 Анализ состава продуктов реакции методом ГЖХ.
 - 2.3.2 Приготовление эталонных растворов
 - 2.3.3 Приготовление градуировочных растворов
 - 2.3.4 Построение градуировочных характеристик
 - 2.4 Выполнение измерений
- 3.Оформление задачи
4. Контрольные вопросы
5. Литература.

1.Теоретическая часть

1.1 Алкилирование фенолов.

Алкилированием называют процессы введения алкильных групп в молекулы органических и некоторых неорганических веществ. Эти реакции имеют очень большое практическое значение для синтеза алкилированных в ядро ароматических соединений, изопарафинов, меркаптанов и сульфидов, аминов, ацетилена. Процессы алкилирования часто являются промежуточными стадиями в других производствах.

Синтез высших алкилфенолов является примером одного из важнейших промышленных процессов. Научные основы промышленного получения алкилфенолов закладывались в 20-30 годы XX века. Продукты взаимодействия высших алкилфенолов (C₆-C₁₈) с оксидами этилена или пропилена, диоксидом углерода, триоксидом и хлоридами серы, альдегидами и др. веществами широко применяются как поверхностно-активные вещества различного назначения: эмульгаторы и деэмульгаторы, моющие вещества, многофункциональные присадки к смазочным маслам, модификаторы полимеров и т.д. Высшие алкилфенолы используются и самостоятельно в качестве пластификаторов полиамидов, антиоксидантов нефтепродуктов.

Основным путем синтеза алкилфенолов является алкилирование ароматических соединений, содержащих гидроксильные группы, по реакции Фриделя-Крафтса. Для

проведения процесса алкилирования в качестве алкилирующих агентов могут использоваться алкилгалогениды, спирты, олефины в присутствии катализаторов - соединений кислого характера.

Олефины (этилен, пропилен, бутены и высшие) имеют первостепенное значение в качестве алкилирующих агентов. Ввиду дешевизны ими стараются пользоваться во всех случаях, где это возможно. Главное применение они нашли для С-алкилирования парафинов и ароматических соединений.

1.2 Катализаторы алкилирования.

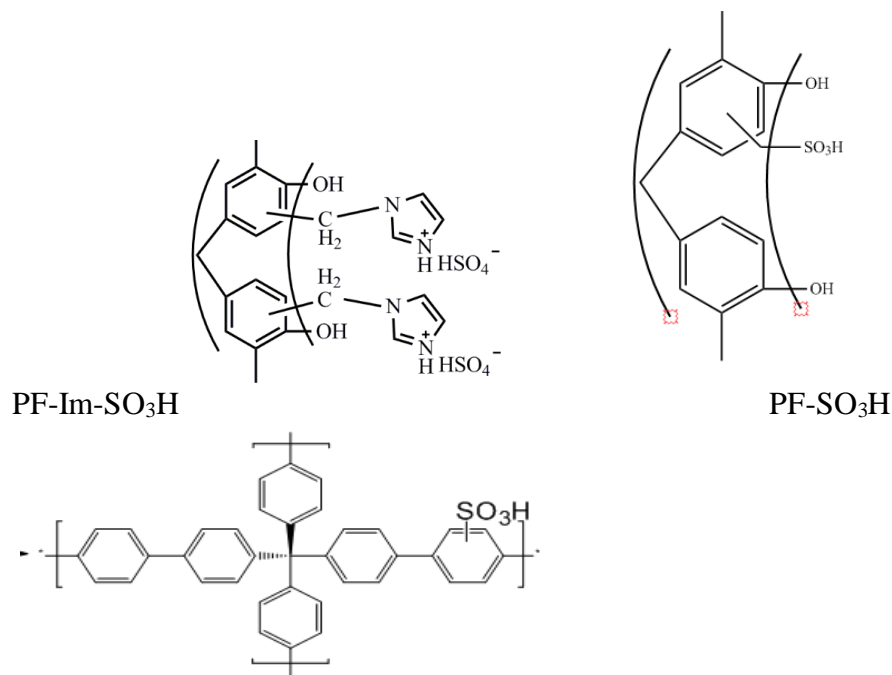
При алкилировании ароматических углеводородов (бензол, толуол и др.) хлорпроизводными в промышленности в качестве катализатора используют хлористый алюминий, отличающийся наибольшей активностью из всех доступных апротонных кислот. Он же применяется при алкилировании углеводородов олефинами. При алкилировании же фенолов используют другие гомогенные катализаторы кислотного типа - серная, фосфорная, борная и галоидоводородные кислоты, хлорная кислота, фтористый бор и его молекулярные соединения, феноляты щелочных металлов, сульфокислоты, ионные жидкости. Например, процессы алкилирования с серной и фтористоводородной кислотами проводят в жидкой фазе при 10-40°C и давлении 0,1-1 МПа, с фосфорной кислотой – в газовой фазе при 225-275°C и давлении 2-6 МПа.

Несмотря на определенные преимущества традиционных гомогенных катализаторов алкилирования в современном производстве они практически не используются из-за токсичности, высокой коррозионной активности, высокого удельного расхода катализатора, трудности утилизации отходов, а также большого количества сточных вод и побочных продуктов. Этих недостатков лишены гетерогенные катализаторы, такие как алюмосиликаты, цеолиты различных модификаций, гетерополикислоты, оксиды металлов, фосфорная кислота на носителях, полимерные сульфокатиониты, мезопористые материалы. К тому же указанные катализаторы являются менее сильными кислотами, что в значительной мере обеспечивает селективность процесса. Условия алкилирования, например, в присутствии в качестве катализаторов алюмосиликатов и цеолитов: в жидкой или газовой фазе при 200-400°C и давлении 2-6 МПа.

В настоящее время в промышленной практике алкилфенолы получают с использованием сульфокатионитных катализаторов КУ-2, КУ-23, КУ-2-8, представляющими собой сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола. Однако КУ-2 подвергает олефины скелетной изомеризации, вызывает миграцию двойной связи, а также приводит к вторичным реакциям, таким как полимеризация олефинов, переалкилирование и т.д. Наличие примесей в алкилфенолах значительно ухудшает качество продуктов, получаемых на их основе. Возникают также проблемы с регенерацией катализатора.

Среди многих гетерогенных катализаторов с мезопористой структурой все большее внимание уделяется применению упорядоченных полимеров, полностью состоящих из фрагментов органических молекул, например бензольных или фенольных колец; это так называемые мезопористые ароматические каркасы или Porous aromatic frameworks (PAF). Это новый класс материалов, характеризующийся высокой удельной площадью поверхности, регулярным строением, химической и физической стойкостью, возможностью модификации различными функциональными группами.

Примеры таких материалов, модифицированных кислотными группами, представлены на рисунке 1.



PAF-SO₃H

Рис 1. Примеры модифицированных мезопористых материалов.

1.3 Механизм реакции

Катализируемое кислотами алкилирование фенолов алкенами представляет собой реакцию электрофильного замещения с промежуточным образованием карбокатионов. На следующей схеме (рис.2) представлена реакция между фенолом и октенем-1 в присутствии кислотного катализатора.

Олефин взаимодействует с катализатором, образуя поляризованный комплекс, крайним случаем поляризации комплекса «катализатор-олефин» является образование карбокатиона. При этом происходит изомеризация образовавшегося вначале карбокатиона (при С-2) с образованием других вторичных карбокатионов при С-3 и С-4. Карбокатион атакует молекулу фенола, образуя с ней сначала π-комплекс, затем σ-комплекс. Электронное влияние гидроксильной группы в бензольном кольце благоприятствует образованию σ-связи с атомом углерода в пара- или орто- положениях. В результате электрофильного замещения фенола образуются изомеризованные октилфенолы (6 изомеров). Наряду с ними в продуктах реакции присутствуют и простые октиловые эфиры фенола (3 изомера).

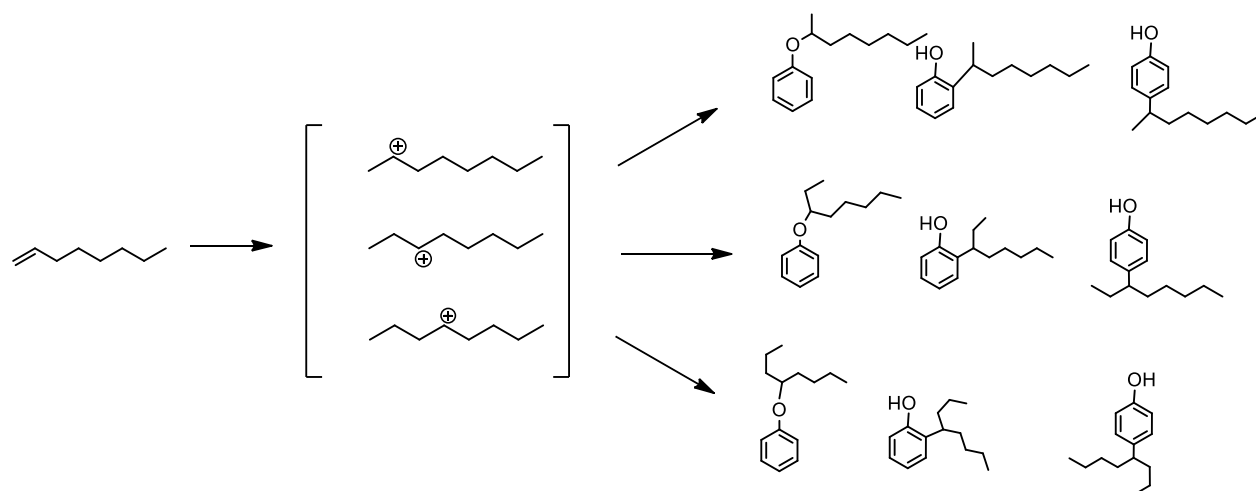


Рис. 2. Схема образования продуктов алкилирования фенола октенем-1.

При первых исследованиях алкилирования фенола олефинами предполагали, что в этой реакции сначала образуется простой эфир фенола, который затем перегруппировывается в алкилфенол. Позднее было показано, что алкильная группа может вступать непосредственно в ароматическое кольцо. Таким образом, образование алкилфениловых эфиров (С-алкилатов) и алкилфенолов (О-алкилатов) протекает параллельно. В условиях кислотного катализа О-алкилаты могут превращаться в С-алкилаты. Особенно легко эти превращения протекают, например, у третичных алкиловых эфиров фенола. Кроме продуктов монозамещения в кольце фенолов могут образовываться продукты диалкилирования; количество последних зависит от соотношения фенола и олефина: с повышением доли фенола образование диалкилпроизводных снижается.

1.4 Анализ продуктов.

Анализ фракционного состава продуктов реакции осуществляется методом газожидкостной хроматографии, который позволяет провести анализ в короткий промежуток времени и оценить качественный и количественный состав реакционной смеси. Идентификацию исходного октена-1, фенола, стандарта (ундекана) - производят посредством сравнения их времен удерживания с известными временами удерживания, определенными при хроматографировании эталонных соединений (табл.1). Качественный состав продуктов реакции (изомерные октены-2,3,4, а также С- и О-алкилаты) подтверждают методом хромато-масс спектрометрии. Пример хроматограммы реакционной смеси с описанием пиков приведен на рис.3.

Таблица 1. Времена удерживания компонентов.

Компонент	Время удерживания, мин	Температура кипения, °С
Октен-1	5,89	121
изомеры	6,09-6,44	123-125
фенол	10,4	180
ундекан	12,28	196
фенил-4-октиловый эфир	18,5	220
фенил-3-октиловый эфир	18,7	223
фенил-2-октиловый эфир	19,1	225
4-октил фенол	20,4	230
3-октил фенол 2-октил фенол	21,1	235
смесь монооктилзамещенных фенолов	21,6-22,4	230-250

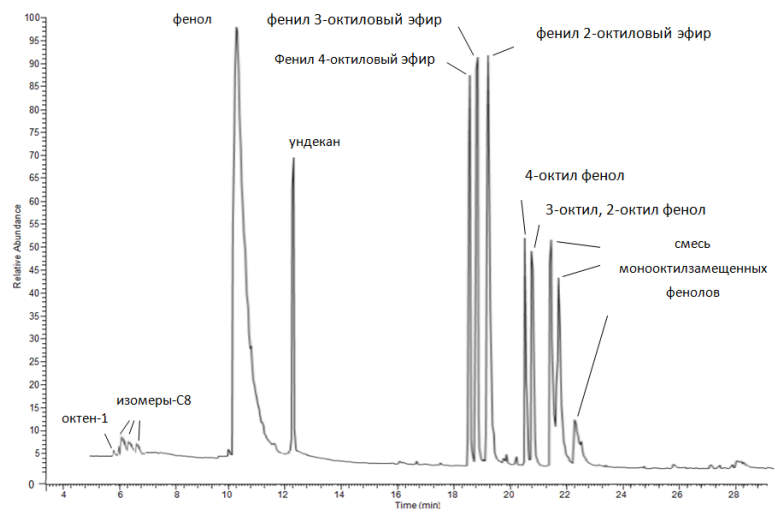


Рис. 3. Хроматограмма реакционной смеси алкилирования фенола октеном-1.

Конверсию субстрата – процент вступивших в реакцию октена -1 и всех изомеризованных октенов – определяют как отношение количества всех прореагировавших октенов к количеству исходного октена. Вычисляют по формуле:

$$\text{Conv} = \frac{V_{\text{исх}} - V_{\text{ост}}}{V_{\text{исх}}} * 100\%$$

где $V_{\text{исх}}$ – объем (в мл) взятого в реакцию октена-1, а $V_{\text{ост}}$ – это количество (в мл) всех непрореагировавших октенов, оставшихся в смеси.

Для определения количественного содержания оставшихся октенов в реакционной смеси $V_{\text{ост}}$ используют метод внутреннего стандарта.

Внутренний стандарт – это постороннее соединение, отсутствующее в анализируемой смеси, но структурно похожее на определяемое соединение. Пик внутреннего стандарта должен быть полностью отделен от пиков других соединений, но в то же время он должен располагаться достаточно близко от пика определяемого вещества. Количественный анализ проводят на основе градуировочной характеристики, построенной по серии градуировочных растворов. Калибровка по внутреннему стандарту производится путем добавления постоянного количества стандарта к определенному объему анализируемой смеси, содержащей переменные, но известные количества исследуемого вещества (см. Практическую часть). Распределение между продуктами О- и С- алкилирования находят из соотношения площадей пиков О-алкилатов и С-алкилатов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Оборудование и материалы.

Газовый хроматограф «Hewlett-Packard» с пламенно-ионизационным детектором, капиллярной колонкой 30 м, диаметром 0,2 мм, заполненной фазой SE-30. Для работы потребуются:

- шприцы аналитические вместимостью 1 мкл или 10 мкл фирмы “Hamilton” или аналогичные;
- пипетки градуированные 1-2-2-1 объемом 1 мл, 1-2-2-5 объемом 5 мл по ГОСТ 29227-91 с погрешностью $\pm 0,01$ мл и $\pm 0,05$ мл соответственно;
- склянки объемом 1.5 мл, 5 мл с герметично закрывающимися пробками.

Реакция алкилирования фенола октеном-1 проводится в стальных термостатируемых реакторах, снабженных магнитными мешалками. Использование таких реакторов позволяет проводить реакции даже при высоких температурах (до 250°C). Мерой активности катализатора служит конверсия – процент вступивших в реакцию исходного и изомеризованных октенов, соответственно это и величина выхода продуктов алкилирования. Еще одна характеристика - соотношение С- и О- алкилатов. Таким образом в лабораторных условиях можно однозначно оценить активность разных катализаторов, а также оценить влияние различных параметров на процесс

алкилирования фенола (температура, количество катализатора, соотношение реагентов). Это дает возможность в дальнейшем прогнозировать выходы на промышленной установке.

В данной задаче предлагается получить алкилированный фенол, в качестве алкилирующего агента использовать октен-1. В общем случае субстратами могут быть как замещенные фенолы: о-, м-, п- крезолы, п- аминофенол, так и производные бензола: толуол, анизол и др. Для алкилирования можно использовать длинноцепочечные терминальные олефины от гексена-1 до гексадецена-1 (C6-C16).

В качестве внутреннего стандарта при анализе методом ГЖХ в данной работе применяют н-ундекан.

2.1.2 Катализатор.

В качестве кислотного катализатора используется полимерный мезопористый органический материал, содержащий структурный фрагмент тетрафенилметана, модифицированный сульфо-группой PAF-SO₃H, его характеристики представлены в таблице 2:

Таблица 2. Характеристики PAF-SO₃H

Образец	S _{уд} , м ² /г		Объем пор, см ³ /г	Размер пор, нм	Содержание S, %	Кислотность [H ⁺], ммоль/г
PAF-SO ₃ H	198		0.14	3.7	2.9	0.91

2.3. Методика каталитических экспериментов

В термостатируемый стальной реактор, снабженный магнитной мешалкой, помещают 360 мг (38,2 ммоль) фенола, 100 мкл (6,4 ммоль) октена-1, затем добавляют 25 мг катализатора PAF-SO₃H и 30 мкл н-ундекана в качестве внутреннего стандарта, реактор тщательно герметизируют. Реакционную смесь перемешивают при температуре (120⁰- 140⁰С) в течение заданного времени (0,5 - 2 часа). Затем реактор охлаждают, открывают его, добавляют 1 мл эфира, катализатор отделяют фильтрованием, анализ реакционной смеси проводят методом ГЖХ.

2.3.1 Анализ состава продуктов реакции методом ГЖХ.

Для хроматографирования используется хроматограф газовый «Hewlett-Packard» с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), капиллярной колонкой 30 м, диаметром 0,2 мм, заполненной фазой SE-30, при программировании температуры от 60 до 230⁰С; Температура испарителя 280⁰С, температура ПИД 300⁰С, расход газа-носителя 1,5 см³/мин, газ-носитель – гелий. Режим программирования температуры термостата колонки: 60⁰С в течение 4 мин, затем нагрев до 230⁰С с градиентом 10⁰/мин, выдержка при 230⁰С в течение 15 мин (табл.3).

Таблица 3. Программа нагрева колонки:

Температура колонки, °С	Время, мин.	Скорость нагрева, °С/мин
60	4	10
230	15	0

2.3.2 Приготовление эталонных растворов

В колбы помещают по 1 мл толуола и вносят по 0,1 мл требуемого вещества: октена-1, фенола, н-ундекана. Получают растворы для хроматографирования с целью определения времен удерживания каждого из индивидуальных веществ. В хроматограф

вводят по 0,2 мкл каждой эталонной смеси, регистрируют хроматограммы, определяют времена удерживания октена-1, фенола, ундекана. На рис 3. приведен пример хроматограммы реакционной смеси.

2.3.3 Приготовление градуировочных растворов

Для анализируемого вещества (октена-1) готовят серию из 6 растворов. В 6 колб объемом 5 мл помещают по 0,2 мл стандарта (ундекана) и по 2 мл толуола. В каждую колбу добавляют количество миллилитров вещества, указанные в таблице 4. Таким образом получают растворы с известным весовым (объемным) соотношением октена-1 и ундекана.

Таблица 4. Приготовление градуировочных растворов

№	Количество анализируемого вещества-октена-1, мл	Объём стандарта-ундекана, мл	Vв-ва/Vст
1	0.1	0,2	0,5
2	0.2	0,2	1
3	0,3	0,2	1,5
4	0,4	0,2	2
5	0,5	0,2	2,5
6	0,6	0,2	3

2.3.4 Построение градуировочных характеристик.

Проводят хроматографирование каждого градуировочного раствора. Идентифицируют пики, соответствующие стандарту (ундекану) и анализируемому веществу (октену-1) по временам удерживания. Отклонение времени удерживания не должно превышать 3 сек.

Используя систему компьютерной обработки данных, определяют площади $S, мВ \cdot с$ соответствующих хроматографических пиков. По результатам хроматографирований находят отношения площадей пиков октена-1 ($S_{окт}$) и стандарта: $S_{окт}/S_{ун}$.

Каждый раствор хроматографируют трижды, вычисляют среднее значение $S_{окт}/S_{ун}$.

Строят градуировочную зависимость величины объемного соотношения октена-1 и ундекана от величины отношения площадей их пиков в виде функции:

$$V_{окт}/V_{ун} = k S_{окт}/S_{ун} + b, (1)$$

где k и b -эмпирические коэффициенты, рассчитанные, используя стандартное программное обеспечение, обеспечивающее линейную регрессию и реализацию метода наименьших квадратов.

2.4 Выполнение измерений

Измерения проводят в тех же условиях, в которых проведена градуировка.

Хроматографируют 0,2 мкл реакционной смеси. Определяют времена удерживания, отвечающие пику на хроматограмме, для компонентов смеси вблизи реперного значения времени удерживания. Определяемое вещество считают идентифицированным при условии, что время удерживания рассматриваемого соединения отличается от реперного значения этой величины не более чем на 3 сек. Таким образом идентифицируют октен-1, фенол, ундекан. Продукты реакции: изомерные октены - 2,3,4, октиловые эфиры фенола и алкилированные октилфенолы – идентифицируют согласно данным масс-спектрометрии.

Раствор хроматографируют, измеряют площади всех пиков (кроме пика растворителя) на трех хроматограммах, по градуировочной зависимости (1) определяют количество $V_{окт}$:

$$V_{окт} = V_{ун} (k S_{окт}/S_{ун} + b) (2),$$

где k и b – параметры линейной зависимости.

По этой же формуле можно определять и количества изомеризованных октенов-2,3,4, так как изомерные октены идентичны октену-1 по молекулярной массе.

Зная теперь количество взятого в реакцию октена-1 и количества оставшихся непрореагировавших октенов (всех изомеров), вычисляем конверсию субстрата

$$\text{Conv} = V_{\text{исх}} - V_{\text{ост}} / V_{\text{исх}} * 100\% ,$$

где $V_{\text{исх}}$ – объем (в мл) взятого в реакцию октена-1, а $V_{\text{ост}}$ – это количество (в мл) всех непрореагировавших октенов, оставшихся в смеси.

Зная площади пиков всех О-алкилированных и всех С-алкилированных фенолов, находят их отношение С-/О-. Используя данные полученных хроматограмм строят зависимости конверсии октенов и зависимости отношения С-/О- от а) температуры реакции, б) времени проведения реакции, в) количества катализатора.

3. Оформление задачи

Используя данные полученных хроматограмм построить зависимости конверсии октенов и зависимости отношения С-/О- от

- а) температуры реакции,
- б) времени проведения реакции,
- в) количества катализатора.

4. Контрольные вопросы

1. Значение реакций алкилирования ароматических соединений (бензола, фенола) в промышленности. Какая продукция производится путем алкилирования фенолов?
2. Какие алкилирующие агенты применяются при алкилировании?
3. Гомогенные и гетерогенные катализаторы алкилирования фенолов. В чем их преимущества и недостатки?
4. Механизм реакции электрофильного замещения фенола, возможные продукты реакции.
5. Условия реакции, влияние температуры на скорость и состав продуктов алкилирования.
6. Объясните влияние других параметров на состав продуктов реакции алкилирования фенола (время проведения реакции, количество катализатора, соотношение фенол/октен).
7. Как изменится конверсия при использовании в качестве алкенов других терминальных олефинов?
8. Напишите основные химические реакции алкилирования о-, м- и п-крезолов окт-1 еном.
9. В чем преимущество катализаторов на основе пористых органических каркасов перед сульфокатионитами, используемыми в настоящее время в промышленности?

5. Литература.

1. A.P. Cote, A.I. Benin, N.W. Ockwig, M. O'Keeffe, A.J. Matzger, O.M. Yaghi, Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks, // Science, 2005, v.310(5751), p.1166-1170.
2. T. Ben, H. Ren, S. Ma, D. Cao, J. Lan, X. Jing, W. Wang, J. Xu, F. Deng, J.M. Simmons, S. Qiu, G. Zhu, Targeted Synthesis of a Porous Aromatic Framework with High Stability and Exceptionally High Surface Area // Angew. Chem. Int. En., 2009, v. 48, p. 9457-9460.
3. V. Valtchev, G. Majano, S. Mintova, J. Perez-Ramirez, Tailored crystalline microporous materials by post-synthesis modification // Chem. Soc. Rev., 2013, v.42, p. 263-290.
4. Таланова М.Ю., Ма Г., Караханов Э.А., Анисимов А.В. Модифицированные хлоридами металлов мезопористые ароматические каркасы в алкилировании фенола октеном – 1. // Известия Академии наук. Серия химическая, 2019, т. 6, № 11, с. 2083-2087.
5. E. Merino, E. Verde-sesto, E. M. Maya, A. Corma, M. Lglesias, F. Sanchez, Mono-functionalization of porous aromatic frameworks to use as compatible heterogeneous catalysts in one-pot cascade reactions // App. Cat A: General, 2014, v.469, p. 206-212.

Аэробное каталитическое обессеривание модельной смеси, содержащей дибензотиофен, в присутствии катализаторов на основе полиоксометаллатов типа Андерсона

Авторы: доктор химических наук А.В.Акопян, кандидат химических наук Е.А. Есева

Цель работы – ознакомить студентов с методикой проведения аэробного окислительного обессеривания модельных серосодержащих смесей в присутствии полиоксометаллата типа Андерсона, а также с хроматографическими методами анализа модельных смесей, содержащих сернистые субстраты, до и после реакций окисления. Задача содержит теоретические основы окислительного обессеривания углеводородных фракций и практические рекомендации для отработки методик проведения каталитических экспериментов по окислению сернистых соединений нефтяного происхождения студентами 4-5 курсов по специализации «нефтехимия»

Содержание

1. Теоретическая часть
2. Экспериментальная часть
 - 2.1 Оборудование и материалы
 - 2.2 Методика проведения эксперимента
 - 2.3 Анализ реакционной смеси и продуктов
3. Представление результатов
4. Контрольные вопросы
5. Литература

1. Теоретическая часть

Проблема удаления серы из нефтяных фракций остается актуальной по сей день. Ежегодное увеличение содержания серы в добываемой нефти оказывает негативное влияние на окружающую среду и здоровье человека. Серосодержащие соединения в сырой нефти являются токсичными и коррозионно-активными, а также являются каталитическими ядами для большинства процессов вторичной переработки нефти. В промышленно развитых странах допустимые значения содержания серы в товарном топливе строго регламентированы, но наблюдается тенденция к ужесточению существующих норм. В настоящее время в Европейских странах действуют экологические стандарты, ограничивающие содержание серы до уровня менее 10 ppm в бензиновом и дизельном топливе. Таким образом, сероочистка является одним из важнейших современных процессов нефтепереработки. Традиционный метод гидроочистки включает использование дорогостоящих водородсодержащих смесей, применение высокого давления и температуры. Меркаптаны, сульфиды и дисульфиды легко удаляются при гидроочистке, однако гидрирование основного класса серосодержащих соединений – конденсированных производных тиофена – затруднено из-за их низкой реакционной способности. Для их удаления необходимы жесткие технологические параметры, что напрямую влияет на увеличение энергоемкости и капитальных затрат, делая технологию нерентабельной. В последнее десятилетие предложены альтернативные методы удаления серы с высокой степенью очистки, основанные на использовании адсорбентов, экстрагентов, окислителей и различных биологически живых организмов. Наиболее известным альтернативным методом удаления серы из углеводородного сырья является окислительное обессеривание, включающее окисление серосодержащих соединений с последующим извлечением продуктов окисления методами экстракции и адсорбции (рис. 1). Из литературы известно применение различных окислителей (пероксид водорода, органические и неорганические окислители, озон, молекулярный кислород, воздух) но наиболее перспективным из них является кислород воздуха. Важным преимуществом использования кислорода воздуха является его доступность, безопасность и дешевизна.

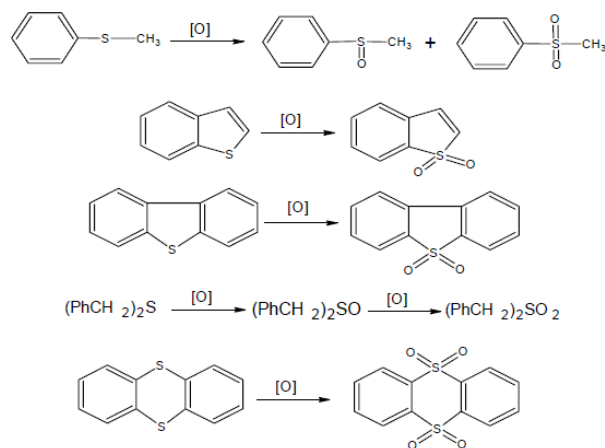


Рис. 1. Окисление различных сернистых субстратов и образование соответствующих продуктов

Для осуществления окислительного процесса кислород может быть активирован действием внешнего источника энергии, а также путем химического воздействия с использованием различных катализаторов. Преимущество применения каталитических систем для активации окислительного процесса с участием кислорода заключается не только в способности ускорять протекание реакции, но и повышать селективность по продуктам реакции окисления. Существуют различные типы катализаторов для эффективного проведения аэробного окислительного обессеривания, в частности оксиды металлов, благородные металлы, полиоксометаллаты, комплексы переходных металлов, металлоорганические соединения и безметалльные системы. Полиоксометаллаты (ПОМ) являются универсальными катализаторами окисления, получившими широкий интерес вследствие высокой активности в присутствии молекулярного кислорода или воздуха. Полиоксометаллаты – это полиядерные металл-кислородные кластеры, в основе которых находятся ионы переходных металлов. К уникальным свойствам полиоксометаллатов как катализаторов в различных химических реакциях относят их высокую Бренстедовскую кислотность, термическую стабильность и высокий окислительно-восстановительный потенциал. Способность таких структур легко активировать кислород связана с особенностью взаимодействия ионов металлов с координированными мостиковыми и концевыми группами, а также с наличием многофункционального активного центра, содержащего протоны, атомы кислорода и металлов. Исследование различных структур полиоксометаллатов как катализаторов окисления серосодержащих соединений рассматривается во многих научных работах. Изучено применение полиоксометаллатов типа Кеггина, Доусон, Андерсона, структуры которых представлены на рисунке 2.

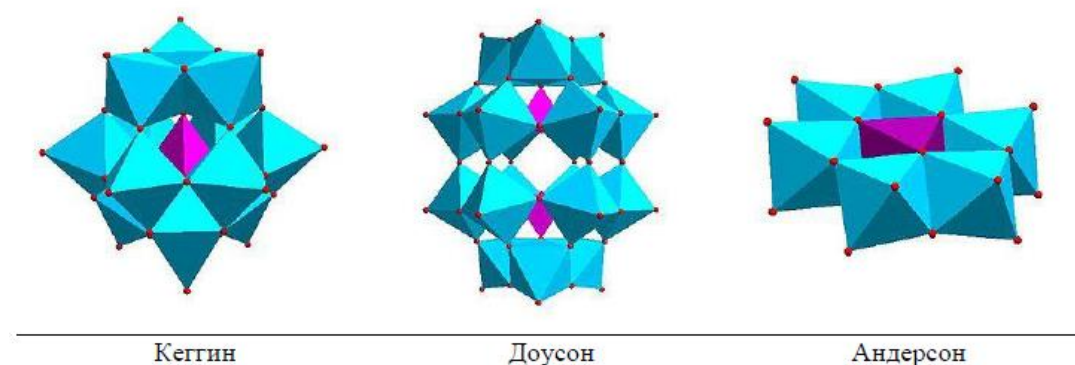


Рис 2 Структуры полиоксометаллатов

2. Экспериментальная часть

2.1 Оборудование и материалы

- газовый хроматограф Кристалл-2000М (Детектор - пламенно-ионизационный, колонка – стеклянный капилляр, $l = 30$ м, $d = 0,32$ мм, жидкая фаза ZB1, программирование температуры от 150 до 300°C, газ-носитель – азот).
- весы аналитические;
- магнитная мешалка с термопарой ИКА;
- воздушный компрессор с регулятором потока воздуха;
- двугорлая колба объемом 50 мл;
- холодильник спиралевидный;
- цилиндр;
- стеклянная трубка для барботажа;
- масляная баня.
- дибензотиофен (ДБТ, 98%, Sigma Aldrich);
- декалин (98%, Evonik);
- катализатор: $(C_{19}H_{42}N)_3CoMo_6H_6O_{24}$;

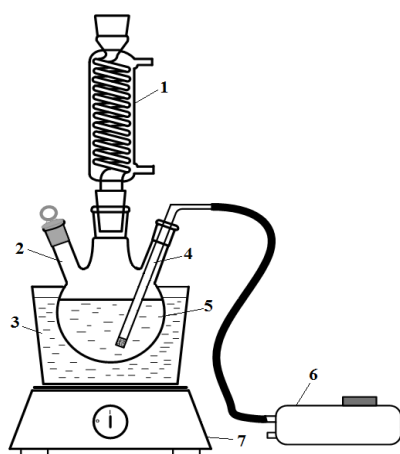


Рис. 3. Установка для проведения реакции аэробного обессеривания в открытой системе (1 – холодильник, 2 – трехгорлая круглодонная колба, 3 – баня с силиконовым маслом, 4 – стеклянная пористая трубка, 5 – реакционная масса, 6 – воздушный компрессор, 7 – магнитная мешалка с подогревом)

2.2 Методика проведения эксперимента

Готовят модельную смесь дибензотиофена в декалине объемом 30 мл с общим содержанием серы 500 ppm и переливают готовую смесь в двугорлую колбу, снабженную магнитным якорем. Рассчитывают количество катализатора (мольное соотношение 1:30=катализатор:сера) и вносят в 30 мл модельной смеси. Колбу с реакционной смесью устанавливают над холодильником и опускают в масляную баню, предварительно разогретую до температуры 120°C. Воздух барботируют через нагретую реакционную систему с помощью пористой стеклянной трубки с размером пор 100–160 мкм со скоростью 6 л/ч. Включают перемешивание со скоростью 500 об/мин и запускают реакцию окисления на 1 ч. На рис. 3 представлена схема установки для реализации процесса аэробного окислительного обессеривания в открытой системе. По окончании реакции отбирают пробу объемом 150 мкл модельной смеси и охлаждают до комнатной температуры.

2.3 Анализ реакционной смеси и продуктов

Количественный анализ содержания дибензотиофена в модельной смеси до и после реакции окисления осуществляют на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором, температура программирования от 250 до 300°C, объем пробы – 1 мкл, время анализа 7 мин. Хроматографические данные, полученные в ходе

эксперимента, были использованы для расчета конверсии субстрата по следующему уравнению:

$$\eta = [(C_0 - C_t)/C_0] \times 100\%,$$

где C_0 и C_t - начальная концентрация ДБТ в модельной смеси и концентрация ДБТ, полученная в момент времени t , соответственно.

3. Представление результатов

Отчет по проделанной работе должен содержать схему реакции окисления дибензотиофена, расчет по содержанию серы в модельной смеси и количеству реагирующих компонентов для каталитического эксперимента, результаты хроматографического анализа реакционной смеси, содержание серы в модельной смеси после окисления (табл. 1).

Таблица 1. Форма для представления данных.

Расчет по содержанию серы в модельной смеси	500 ppm	m(ДБТ)
Количество реагирующих компонентов	Объем модельной смеси Мольное соотношение катализатор:сера= 1:30	V(МС) $m((C_{19}H_{42}N)_3H_6CoMo_6O_{24})$
Результаты хроматографического анализа	w(ДБТ) в модельной смеси	w(ДБТ) после реакции окисления

4. Контрольные вопросы

1. Метод окислительного обессеривания (актуальность, основы, типы окислителей, типы катализаторов);
2. Класс полиоксометаллатов (характеристика, типы структур, методы исследования);
3. Роль четвертичных катионов в структуре катализатора;
4. Механизм реакции окисления дибензотиофена в декалине под действием кислорода воздуха в присутствии исследуемого катализатора;
5. Технологии обессеривания реального углеводородного сырья, плюсы и недостатки технологии окислительного обессеривания

5. Литература

1. V.C. Srivastava, An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels, RSC Adv. 2 (2012) 759–783.
2. S. Houda, C. Lancelot, P. Blanchard, L. Poinel, C. Lamonier, Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: a review, Catalysts 8 (2018) 344–370.
3. R. Javadli, A. de Klerk, Desulfurization of heavy oil, Appl. Petrochem. Res. 1 (2012) 3–9.
4. I.V. Babich, J.A. Moulijn, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel 82 (2003) 607–631.
5. A.V. Anisimov, A.V. Tarakanova, Oxidative desulfurization of hydrocarbon raw materials, Russ. J. Gen. Chem. 79 (2009) 1264–1273.
6. E. Eseva, A. Akopyan, A. Schepina, A. Anisimov, A. Maximov. Deep aerobic oxidative desulfurization of model fuel by Anderson-type polyoxometalate catalysts. Catalysis Communications 149 (2021) 106256.

Гидроформилирование олефинов

Автор: кандидат химических наук Д.Р. Горбунов.

Цель: ознакомление студентов с методикой проведения каталитических экспериментов при повышенном давлении в реакторах периодического типа (автоклавах) на примере реакции гидроформилирования олефинов на примере гексена-1 и применения газо-жидкостной хроматографии для качественного и количественного анализа продуктов реакции.

Поставленная цель может быть достигнута за счет решения следующих задач:

- изучение теоретического материала, содержащего основные сведения о реакции гидроформилирования и промышленного процесса оксо-синтеза;
- проведение модельной реакции гидроформилирования с использованием лабораторного оборудования;
- проведения анализа полученных смесей методом газо-жидкостной хроматографии с внутренним стандартом;
- подготовки к отчету о проведении работы, включающего в себя оформление задачи, проведение необходимых расчетов, изучение дополнительной литературы, ответы на дополнительные вопросы.

Содержание

1. Теоретическая часть

1.1 Гидроформилирование: промышленное применение

1.2 Современные тренды в разработке катализаторов и процессов

2. Экспериментальная часть

2.1 Порядок выполнения эксперимента

2.2 Работа с хроматографом. Интерфейс программы «Хромос».

2.3 Расчетная часть

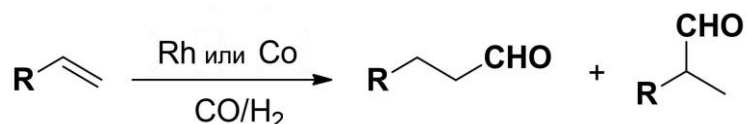
3. Контрольные вопросы

4. Литература

1. Теоретическая часть

1.1 Гидроформилирование: промышленное применение

Реакция гидроформилирования представляет собой взаимодействие непредельных соединений с синтез-газом:



Открытая в 1938 году О. Роеленом в Германии, реакция нашла широкое практическое применение. К настоящему времени суммарные мощности установок оксо-синтеза составляют, по различным оценкам, от 7 до 11 млн. тонн в год, а ассортимент выпускаемой продукции превышает 50 наименований, среди которых подавляющая доля приходится на бутиловые спирты, 2-этилгексанол и высшие спирты. BASF, UCC, Shell, Mitsubishi, OXEA GmbH, Johnson Matthey and Dow – крупнейшие производители и лицензиары технологий оксо-синтеза. В России в настоящее время функционирует 3 установки оксо-синтеза по производству *n*- и *изо*-бутиловых спиртов и 2-этилгексанола суммарной мощностью около 400 тыс. тонн/год (г. Пермь «Сибур-Химпром», г. Ангарск «Роснефть», г. Салават «Газпромнефть»), а процессы проводятся с использованием немодифицированных кобальтовых катализаторов $(\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – каталитический прекурсор, HCoCO_4 – активная форма).

Процессы с немодифицированным кобальтовым катализатором относятся к процессам 1 поколения и различаются между собой, в основном, стадией отделения катализатора от продуктов синтеза. Сама реакция проводится в жестких условиях – температура составляет 150–180°C, а давление синтез-газа – до 30.0 МПа. Сырьем

является пропилен и высшие олефины, гидроформилирование которых приводит к образованию альдегидов. В случае пропилена (как и других низших олефинов), часть получаемых альдегидов гидрируют до бутиловых спиртов, а другую часть подвергают альдольной конденсации, а затем гидрируют, получая 2-этилгексанол. Для переработки высших олефинов (C₇–C₁₄) компанией Shell разработан процесс гидроформилирования с использованием модифицированного фосфиновым лигандом кобальтового катализатора, при этом удалось достичь смягчения условий реакции (до P = 4.0–8.0 МПа) и повышения ее селективности по линейному продукту, а образующиеся в реакторе альдегиды претерпевают дальнейшее гидрирование, в результате чего получают непосредственно спирты C₈–C₁₆. За рубежом большинство современных процессов гидроформилирования низших олефинов переведено на схемы с родиевыми катализаторами, что позволило проводить гидроформилирование в значительно более мягких условиях с высокой селективностью по линейным продуктам. В таблице 1 приведены важнейшие параметры современных промышленных процессов гидроформилирования:

Таблица 1. Важнейшие параметры современных промышленных процессов гидроформилирования

	RhH(CO)(PR ₃) ₃	RhH(CO) ₄	CoH(CO) ₃ PR ₃	CoH(CO) ₄
Давление, атм	15–20	200–300	50–100	200–350
Температура, °С	80–120	100–140	160–200	110–180
Селективность по альдегидам	Высокая	Высокая	Низкая (основной продукт – спирты)	Средняя
Характерные значения <i>n.i.z.o</i>	92:8	50:50	88:12	80:20

Для гидроформилирования пропилена в 1984 г. был запущен первый промышленный синтез в условиях двухфазного катализа. В этом процессе роль катализатора выполняет комплекс родия с лигандом TRPTS, который представляет собой натриевую соль трисульфированного трифенилфосфина. После реакции получаемые бутиловые альдегиды образуют органический слой, а катализатор находится в полярном водном слое (Рис. 1)

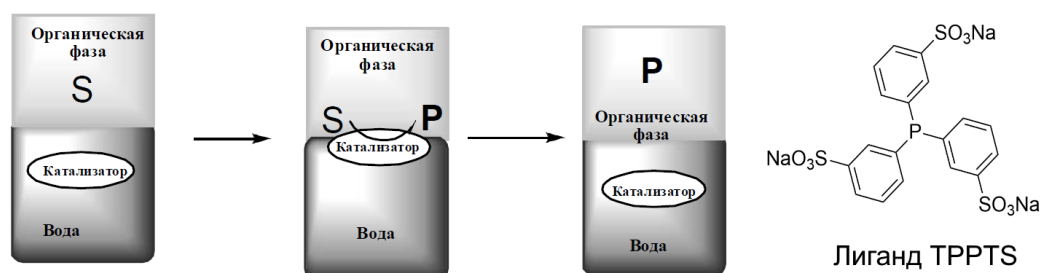


Рис. 1. Комплекс родия с лигандом TRPTS

Таким образом, отделение продуктов реакции от катализатора осуществляется за счет простого фазового разделения, что значительно упрощает схему установки и снижает затраты ресурсов и энергии. Указанная технология является самым ярким примером применения двухфазного катализа в промышленности на сегодняшний день.

Ограничением является высокая стоимость родия, сложность оборудования и жесткие требования к чистоте сырья. Кроме того, в гидроформилировании промышленных смесей, содержащих высшие алкены (газы C₄ крекинга нефти “Raffinate-2”, тримеры пропилена, димеры бутилена, продукты олигомеризации низших олефинов

и синтеза Фишера-Тропша и др. – для получения «изонониловых спиртов» – второго по важности после 2-этилгексанола сырья для производства пластификатора полимеров) предпочтительнее использование кобальтовых катализаторов. Это определяется большей рациональностью экстракционных способов выделения кобальта по сравнению с дистилляционными, которые реализуют в оксо-синтезе на родиевых катализаторах.

Схема на рис.2 иллюстрирует обобщение базовых оксо-процессов и продуктов:

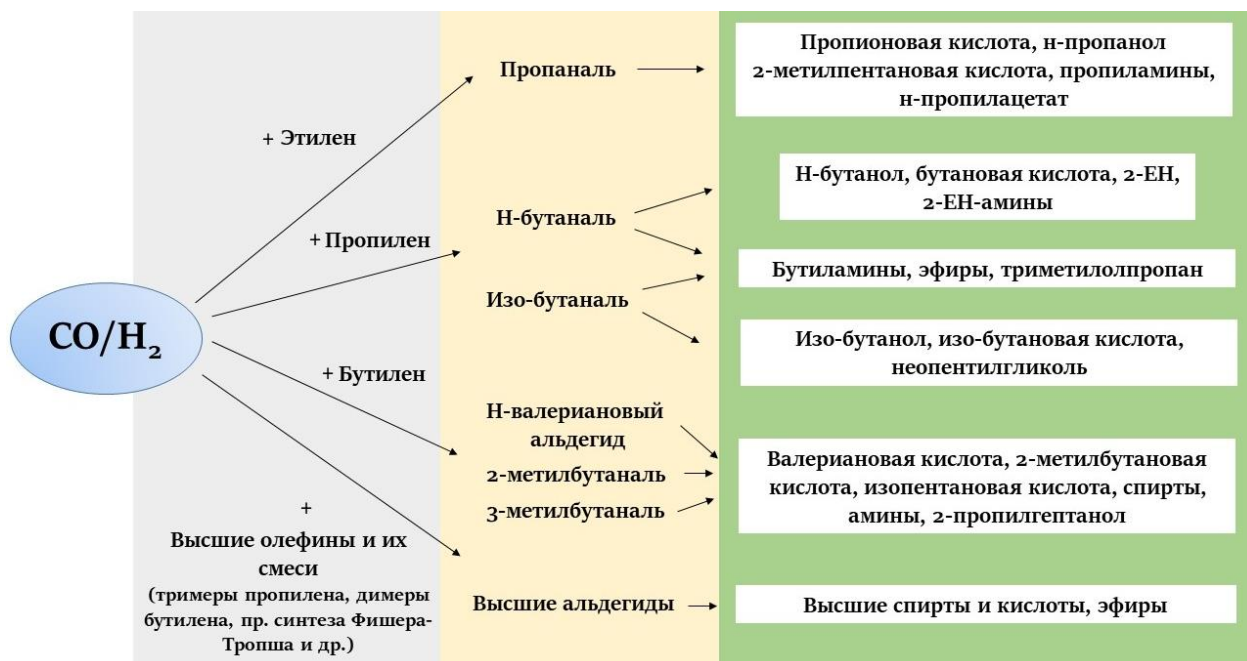
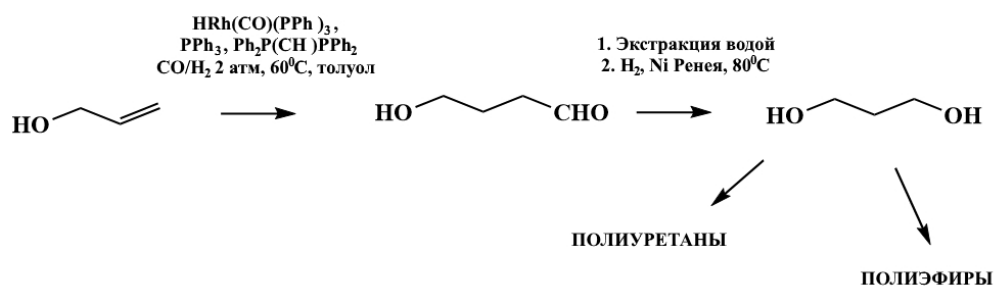


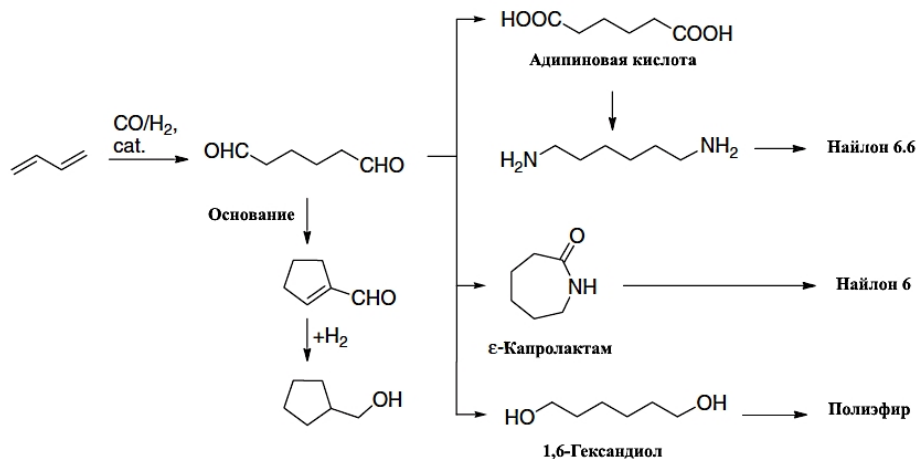
Рис.2. Базовые оксо-процессы и продукты

Резюмируя, гидроформилирование в промышленности является ключевой стадией получения интермедиатов – чаще всего альдегидов – которые в дальнейшем превращают в соединения различных классов: спирты, амины, карбоновые кислоты, полиолы и эфиры. Эти продукты востребованы при производстве лаков и красок, лубрикантов, печатных чернил, резин, ПАВ, агрохимикатов, стабилизаторов и добавок для полимеров, ароматических веществ, косметики, а также в качестве растворителей и в других отраслях.

Гидроформилирование нередко входит в многостадийные технологические процессы. Например, гидроформилирование аллилового спирта осуществляют при получении 1,4-бутандиола (Kuraray process) на основе пропилена:

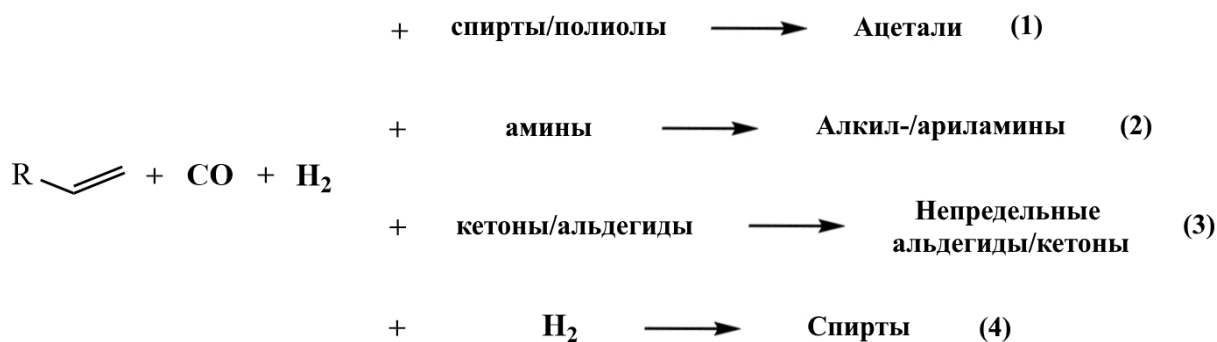


Разрабатывается способ получения 1,6-гександиола гидроформилированием 1,3-бутадиена:



В современной научной литературе, помимо вышеуказанных, описано множество непредельных субстратов, подходящих для получения альдегидов способом гидроформилирования. Все они относятся к соединениям сложного строения (интермедиаты с двойной связью, диены, циклоалкены), либо к веществам растительного происхождения (высшие непредельные кислоты, их эфиры, жиры, терпены, душистые вещества). Их гидроформилирование позволяет получать ценные интермедиаты для синтеза лекарств, специй, ароматических соединений, мономеров и прочие продукты.

Важной особенностью реакции гидроформилирования является возможность создания на ее основе тандемных (каскадных, “one-pot”) процессов. В присутствии дополнительных реагентов, образующийся в гидроформилировании альдегид вступает в дальнейшее превращение. Усложнение структуры молекулы происходит в одностадийном процессе без необходимости проведения выделения интермедиата. Значительным интересом представляют тандемные реакции гидроформилирования-ацетализации (1), гидроаминометилирования (2), гидроформилирования-альдольной конденсации (3) и восстановительного гидроформилирования (4). Схемы процессов и образующиеся продукты представлены ниже:



Для осуществления тандемных реакций часто требуются сокатализаторы или бифункциональные каталитические системы.

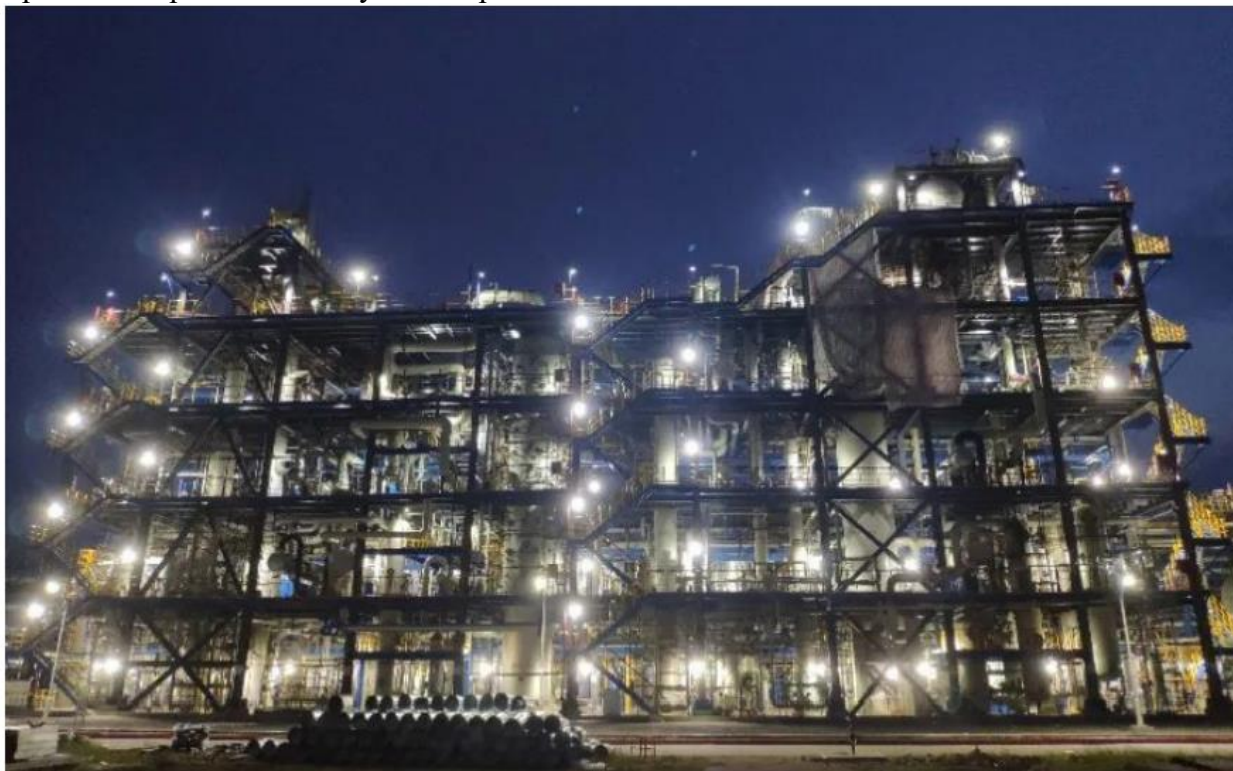
1.2 Современные тренды в разработке катализаторов и процессов

Основные задачи в области гидроформилирования в настоящее время это: (1) разработка высокоактивных и селективных каталитических систем, а также технологических приемов, позволяющих отделять их от продуктов реакции с низкими затратами энергии не приводящих к дезактивации катализаторов; (2) вовлечение в процессы альтернативного сырья, в том числе возобновляемого; (3) разработка систем *in situ* и *operando* мониторинга состояния катализатора с целью получения информации о процессах его активации и дезактивации на разных технологических стадиях и систем экспресс-скрининга влияния параметров реакции на глубину ее протекания.

Так, значительный интерес вызвало исследование, в котором установлено, что традиционные немодифицированные кобальтовые системы могут быть эффективно использованы для гидроформилирования в относительно мягких условиях – при

давлениях синтез-газа 3.0–5.0 МПа, в то время как в промышленности реакцию проводят при 20–30 МПа.

Переход к первому промышленному использованию гетерогенных катализаторов гидроформилирования осуществляют исследователи из Китая. В качестве нерастворимой подложки и лиганда, стабилизирующего активный родиевый комплекс, они используют пористые органические полимеры, содержащие трифенилфосфиновые фрагменты. Сообщается, что в настоящее время функционирует опытно-промышленная установка мощностью 50000 тонн/год, глубина превращения этилена составляет более 99%. Процесс направлен на получение пропанола-1.



Фотография установки гидроформилирования Ningbo Juhua Chemical Technology (Китай) с гетерогенным катализатором $Rh_1/POPs$



Фотография партии гетерогенного катализатора гидроформилирования $Rh_1/POPs$

Китайские ученые также активно разрабатывают процессы, где в качестве субстрата используется формальдегид. Гидроформилирование формальдегида позволяет получить интермедиат, дальнейшее гидрирование которого приводит к получению этиленгликоля. Таким образом может быть получен востребованный продукт на основе C_1 -реагентов. Описан процесс получения оксигенатов превращением смесей, получаемых пиролизом отработанного полиэтилена. По оценкам авторов, такой путь получения оксигенатов позволяет снизить выбросы парниковых газов на 60% по сравнению с традиционными способами. На основе синтез-газа разрабатывается последовательность процессов синтеза Фишера-Тропша с последующим восстановительным гидроформилированием, в результате чего образуются высшие спирты с длиной цепи C_{3+} . В качестве катализаторов применяют нанесенный кобальтовый катализатор (ФТ) и гомогенный катализатор $HRh(CO)_3(P(Cy)_3)$ (ГФ).

Восстановительное гидроформилирование позволяет превращать олефины в спирты за один технологический прием. Данный процесс находится в фокусе нашей группы. Известно, что эффективными катализаторами этого автотандемного превращения являются системы типа $Rh/N(alk)_3$. Исследован процесс восстановительного гидроформилирования этилена с получением пропанола-1. Показано, что продукт реакции может быть отделен от компонентов каталитической системы методом дистилляции, при этом система сохраняет каталитическую активность при повторных использованиях.

Важно также учесть, что в качестве C_1 -компонента для проведения гидроформилирования прямо или косвенно может быть использован и диоксид углерода. Выполненный анализ литературы показал, что прямое вовлечение CO_2 в реакцию на данный момент трудно осуществимо. Для активации CO_2 требуются многокомпонентные каталитические системы, и при этом показатели выходов целевых продуктов (альдегидов или спиртов) достаточно низкие. Однако вовлечение диоксида углерода в реакции дегидрирования и сухого риформинга с низшими алканами (этилен, пропилен), приводит к образованию газовых смесей, содержащих этилен, CO и водород. Вовлечение этих смесей в реакции гидроформилирования и восстановительного гидроформилирования приводит к получению желаемых спиртов и альдегидов. Кроме того, аналогичным образом в целевые продукты могут быть переработаны и газовые смеси, получаемые парциальным окислением метана, а также этиленсодержащие нефтезаводские газы, например, сухой газ каталитического крекинга. Непрерывный анализ трендов развития гидроформилирования с совокупности с опытом собственных исследований может быть использован для разработки новых процессов нефте- и газохимии в сфере производства ценных кислородсодержащих соединений

2. Экспериментальная часть

Оборудование:

- автоклав объемом 50 мл (1 шт)
- тиски
- лента ФУМ
- фольга
- кварцевая пробирка-вкладыш (1 шт)
- магнитная мешалка (1 шт)
- печь (1 шт)
- шпатель
- дозатор (1000 мкл) и несколько сменных наконечников
- весы
- газо-жидкостный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором колонкой DB-1 или DB-5 с заранее подобранной программой разделения компонентов

Реактивы:

- толуол

- гексен-1
- трифенилфосфин (PPh₃)
- ацетилацетонат дикарбонил родия Rh(acac)(CO)₂
- *n*-додекан

2.1 Порядок выполнения эксперимента

1. В кварцевую пробирку поместить следующие компоненты реакционной смеси, а также якорь магнитной мешалки:

Rh(acac)(CO) ₂	2 мг
Толуол	3 мл
Лиганд	PPh ₃ , 15 мг
Гексен-1	0,5 мл

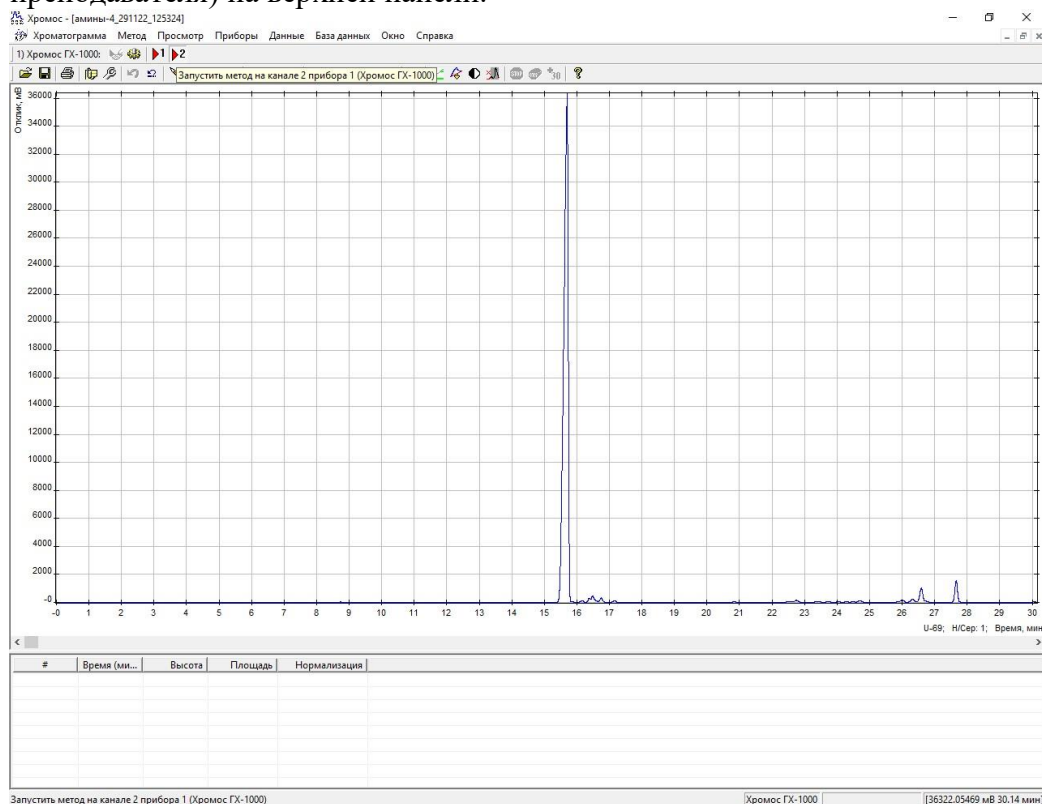
2. Герметизировать автоклав. Подсоединить автоклав к баллону с синтез-газом через линию и устройство ввода газа. Продуть автоклав дважды синтез-газом. Набрать давление 3.0 МПа. Отсоединить линию от автоклава. Поместить автоклав в предварительно термостатированную до 90°C печь. Запустить перемешивание и начать отсчет времени.

3. После 1 ч проведения реакции автоклав поместить в сосуд с холодной водой до охлаждения до комнатной температуры. Далее аккуратно сбросить давление и открыть автоклав. В пробирку добавить 0,5 мл *n*-гептана и 0,5 мл *n*-додекана, записав их массы. Полученную смесь проанализировать методом ГХ, используя газо-жидкостный хроматограф с пламенно-ионизационным детектором колонкой DB-1 или DB-5 с заранее подобранной программой разделения компонентов. Произвести обработку хроматограммы.

2.2 Работа с хроматографом. Интерфейс программы «Хромос».







1. Запуск необходимого метода.

Нажмите кнопку с красным треугольником и номером канала (1 или 2, по указанию преподавателя) на верхней панели.

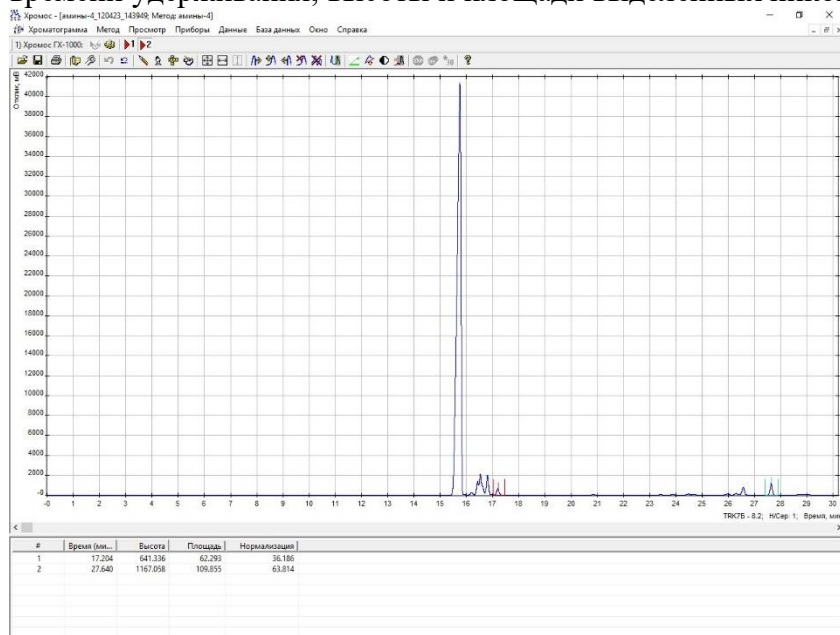


Появится окно с выбором методов. Выберите необходимый метод по указанию преподавателя. В появившемся после этого окне внесите название пробы.

2. Дождитесь зеленого индикатора на приборе рядом с надписью «Готов» и сообщения «Прибор готов к записи» на мониторе компьютера. Промойте шприц реакционной смесью. Наберите 1 мкл пробы, заколите в хроматограф и сразу после закола нажмите кнопку «1» или «2» на хроматографе (в зависимости от выбранного канала).

3. После завершения метода, хроматограмму следует обработать. Сразу после анализа хроматограмма появляется на экране автоматически. При необходимости открыть другую (например, полученную ранее) хроматограмму нужно нажать кнопку  и найти необходимую хроматограмму. Они отсортированы по методам и времени закола. Первоначально программа сама отмечает пики, однако выделяет гораздо большее их количество, поэтому нужно удалить автоматическую разметку и произвести ручную обработку. Для этого нажмите  на верхней панели, а затем  (добавить пик). Кликните один раз слева и один раз справа от нужного пика, повторите для всех необходимых пиков (пики гексена и его изомеров, пики альдегидов и спиртов C₇, пик внутреннего стандарта). Интегрировать пики растворителя и лиганда не нужно. Если пики выходят близко друг от друга и частично сливаются, можно использовать кнопки «добавить неразделенный слева»  и «добавить неразделенный справа» . Перед использованием этих кнопок нужно дважды кликнуть на уже созданный пик (базовая линия под ним подсветится красным), нажать нужную кнопку, и далее нажать, соответственно, справа или слева от нового неразделенного пика. Ошибочно проинтегрированный пик можно удалить, выделив его и нажав кнопку  (удалить пик).

4. После выделения пиков, под хроматограммой появится таблица с указанием времени удерживания, высоты и площади выделенных пиков.



Из этой таблицы следует выписать площади для каждого нужного для расчетов компонента.

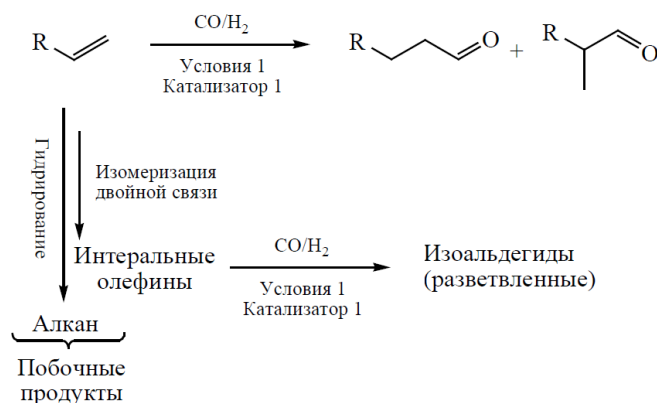
Таблица времен удерживания для метода «амины 4»

Компонент	Время, мин
Гексен-1	10,0
Гексен-2	10,3
Гексен-3	10,5
Гептан	12,9
2-этилпентаналь	18,9
1-метилгексаналь	19,2
Гептаналь	20,7

При использовании других методов, времена удерживания следует узнать у преподавателя.

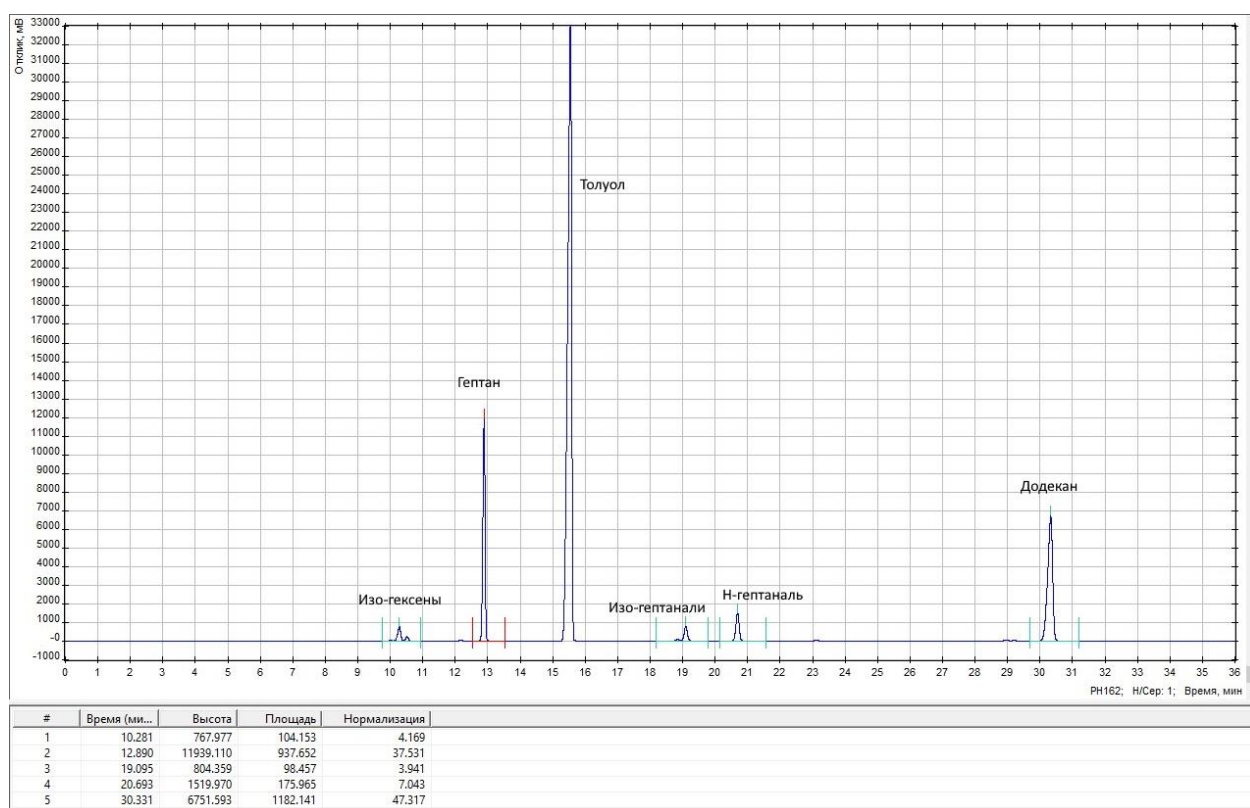
2.3 Расчетная часть

Модельный эксперимент – гидроформилирование гексена-1:



Для расчета количеств вещества полученных продуктов применяется метод внутреннего стандарта. Для этого предварительно готовится серия градуировочных растворов с известным количеством определяемого вещества и внутреннего стандарта и строится градуировочный график. Ниже представлены градуировочные графики, полученные на приборе «Хромос» для гептанола и гептанола-1. Графики можно использовать для расчета количеств спиртов и альдегидов разветвленного строения, поскольку для них отклик пламенно-ионизационного детектора соответствует отклику для их линейных изомеров.

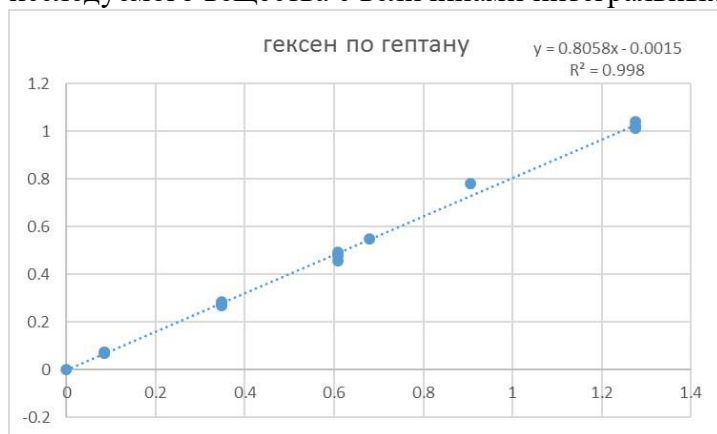
Пример полученной хроматограммы:



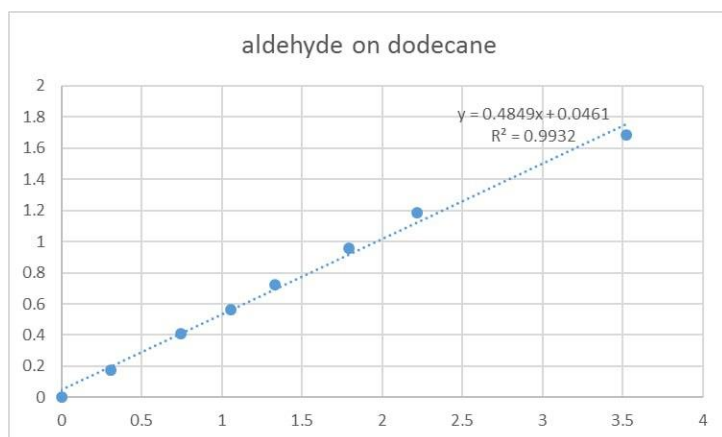
Градуировку по *n*-гептану используют для определения количества *изо*-гексенов в реакционной смеси, а по *n*-додекану – для определения количества альдегидов.

Для того, чтобы определить количества моль *изо*-гексенов и альдегидов, необходимо использовать предварительно полученные градуировочные уравнения,

которые отображают взаимосвязь количества добавленного стандарта и количества исследуемого вещества с величинами интегральных площадей пиков этих соединений.



$$S(\text{гексен})/S(\text{ст}) = 0.8058 * (n \text{ гексен}/n \text{ ст}) - 0.0015$$



$$S(\text{альдег})/S(\text{ст}) = 0.4849 * (n \text{ альдег}/n \text{ ст}) + 0.046$$

3. Контрольные вопросы

1. Рассчитать выходы *изо*-гексенов и альдегидов в процентах относительно количества загруженного гексена-1;
2. Рассчитать TOF образования альдегидов в ч⁻¹;
3. Рассчитать соотношение *н/изо* для альдегидов;
4. Рассчитать соотношение P/Rh для каталитической системы;
5. Оценить материальный баланс реакции и величину потерь.
6. Комплексы каких металлов используются в промышленном гидроформилировании в настоящее время?
7. Какие еще примеры промышленного гомогенного металлокомплексного катализа вам известны? Что у них общего с процессом гидроформилирования?
8. Для каких субстратов наиболее важно создание новых эффективных гетерогенных катализаторов гидроформилирования и почему?
9. В чём преимущество тандемных процессов? Какие еще тандемные процессы на основе гидроформилирования представляются вам осуществимыми?
10. Почему различается число альдегидов, полученных в ваших экспериментах?
11. Изобразите все возможные продукты реакции гидроформилирования в родиевой каталитической системе без добавления лигандов, если исходным субстратом был а) 3-фенилпропен-1 б) гептен-2.

4. Литература

1. Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications // in Organic Synthesis, First Ed. Börner A., Franke R. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2016. P. 1.

2. Рыбаков В.А., Елькин А.Л., Тюкавин Г.Н., Лурия В.Б., Рябов В.Г. // Технология оксосинтеза и родственных процессов с участием окиси углерода. Пермь: Сибур-Химпром, 2004. 229 С.
3. Feng S., Jiang M., Song X. et al. *Angew. Chemie.* 2023. Vol. 135, № 30. P. e202304
4. Nenasheva M., Gorbunov D., Karasheva M. et al. *Mol. Catal.* 2021. Vol. 516. P. 112010.
5. Gorbunov D., Nenasheva M., Naranov E. et al. *Appl. Catal. A Gen.* 2021. Vol. 623. P. 118266.

Определение содержания метиловых эфиров жирных кислот в дизельном топливе

Авторы: кандидат химических наук Л.А.Куликов, В.А. Ярчак

Задача содержит теоретические сведения об использовании метиловых эфиров жирных кислот в качестве добавок к дизельному топливу, также материалы и рекомендации по проведению практических работ по определению содержания метиловых эфиров жирных кислот в дизельном топливе.

Цель: ознакомить студентов с методом определения содержания метиловых эфиров жирных кислот в дизельных топливах по ГОСТ EN 14078-2016, проводимого с использованием ИК-спектроскопии.

Содержание

1. Введение
2. Теоретическая часть
 - 2.1 Дизельное топливо. Свойства, показатели качества
 - 2.2 Био-дизель. Эфиры жирных кислот
 - 2.3 Определение FAME в дизельном топливе
 - 2.4 ИК-спектроскопия: основы и примеры использования
3. Экспериментальная часть
 - 3.1 Приготовление калибровочных растворов
 - 3.2 Спектрометрическое измерение
 - 3.3 Калибровочная функция и анализ проб
4. Контрольные вопросы
5. Литература

1. Введение

Данная методическая разработка к задаче спецпрактикума предназначена для студентов 5 курса Химического факультета (IX – X семестр) МГУ им. М.В. Ломоносова, обучающихся на кафедре химии нефти и органического катализа. Цель задачи – ознакомить студентов с методом определения содержания метиловых эфиров жирных кислот в дизельных топливах по ГОСТ EN 14078-2016, проводимого с использованием ИК-спектроскопии. В ходе задачи студенту необходимо ознакомиться с литературой по теме работы, самостоятельно подготовить калибровочные растворы метиловых эфиров жирных кислот, провести регистрацию ИК-спектров калибровочных растворов и анализируемых дизельных топлив, провести обработку полученных экспериментальных данных и определить концентрацию метиловых эфиров жирных кислот в выданных образцах дизельных топлив. Выполнение одной задачи поручается двум студентам. На выполнение задачи отводится 2 часа. Завершением лабораторной работы считается обработка полученных результатов с корректным определением концентрации эфиров жирных кислот в выданных образцах топлив, написание отчета и доклад преподавателю по результатам работы. В пособии приведены сведения о составе дизельных топлив и основных показателях их качества, свойства эфиров жирных кислот и способах определения их концентрации в топливах, а также сведения о сущности метода ИК-спектроскопии, его возможности и ограничения. Излагаемый материал сопровождается рисунками, схемами и примерами.

В результате выполнения задачи студенты приобретают ряд **специализированных компетенций** по специализации «Нефтехимия», в частности:

- владение основными экспериментальными методами и подходами, физико-химическими методами анализа, применяемыми в области нефтепереработки, нефте- и газохимии, катализа, для решения задач профессиональной деятельности (С-СПК-2);
- владение методикой и способность самостоятельного изучения и анализа научно-технических, патентных и учебных материалов в области нефтепереработки, нефте- и газохимии, катализа (С-СПК-3);

Индикаторы достижения компетенций. Обучающиеся должны

- *знать* принципы работы ИК-спектрометра, возможности и ограничения метода ИК-спектроскопии для анализа жидких и твёрдых образцов; состав дизельных топлив, основные показатели их качества и методы их оценки;
- *уметь* проводить анализ образцов методом ИК-спектроскопии и грамотно интерпретировать полученные результаты;
- *иметь навыки* проведения анализа образцов методом ИК-спектроскопии, приготовления калибровочных растворов и интерпретации полученных результатов.

За последние 20 лет произошел резкий рост транспортной и логистической инфраструктуры: значительно возрос товарооборот между странами Европы, Америки и Азии, увеличилось количество как грузового, так и личного транспорта, стала популярной курьерская доставка товаров на дом. Эти процессы сопровождались ростом производства и потребления моторных топлив. В 2020 году в России производство высокооктанового бензина и дизельного топлива стандарта К5 составило 38,5 и 78,4 млн тонн соответственно, в то время как в 2000 году – 27.2 и 49.2 млн тонн соответственно. При этом изменяются и стандарты качества топлив: уменьшаются допустимые концентрации сернистых и азотистых соединений, вводятся требования по обязательному наличию присадок. Кроме того, разрабатываются и новые по составу топлива, содержащие компоненты не нефтяного, а животного или растительного происхождения – биотоплива. Пример таких компонентов – метиловые эфиры жирных кислот (Fat Acid Methyl Esters, сокр. FAME), получаемые переэтерификацией триглицеридов жирных кислот с метанолом. Эти эфиры хорошо смешиваются с нефтяными дистиллятами, обладают хорошей биоразлагаемостью и смазывающими способностями, высоким цетановым числом, низкими уровнями эмиссии и отсутствием ароматических фрагментов, а их содержание в дизелях может достигать 20 %. Несмотря на то, что определение содержания FAME в топливах можно проводить и с помощью метода газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором, удобнее, быстрее и точнее оказывается метод ИК-спектроскопии. Карбоксильная группа, содержащаяся в структуре FAME, имеет характерный максимум поглощения в ИК-спектрах в области $1730-1760\text{ см}^{-1}$, что позволяет определить её даже на фоне многих других соединений с $\text{C}=\text{O}$ связью – кетонов, амидов и некоторых альдегидов. На основе метода ИК-спектроскопии были разработаны стандарты качества дизельного топлива, такие как европейский стандарт EN 14078:2014* "Нефтепродукты жидкие. Определение метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятах. Метод инфракрасной спектроскопии" ["Liquid petroleum products - Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates - Infrared spectrometry method"] и его отечественный аналог межгосударственный стандарт ГОСТ EN 14078-2016 "Нефтепродукты жидкие. Определение содержания метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятах методом инфракрасной спектроскопии» ["Liquid petroleum products. Determination of fatty acid methyl esters (FAME) in middle distillates by infrared spectrometry method"].

Данная работа посвящена использованию метода ИК-спектроскопии для определения содержания метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в дизельных топливах. Теоретическая часть задачи содержит информацию об основных показателях качества дизельных топлив, свойствах эфиров жирных кислот и способах определения их концентрации в топливах, а также сведения о сущности метода ИК-спектроскопии, его возможностях и ограничениях.

2. Теоретическая часть

2.1 Дизельное топливо. Свойства, показатели качества

Дизельное топливо – жидкий продукт, использующийся как топливо в дизельном двигателе внутреннего сгорания. Обычно под этим термином понимают топливо,

получающееся из керосиново-газойлевых фракций прямой перегонки нефти; данный нефтепродукт состоит из углеводородов, выкипающих при температуре 180-360°C. Как правило, в состав дизельного топлива входят парафиновые (от 10 до 40%), нафтеновые (от 20 до 60 %) и ароматические (от 15 до 30 %) углеводороды с 18-35 атомами углерода. Соотношение данных углеводородов, их структура, наличие присадок и прочих соединений влияют на свойства дизельного топлива: его фракционный состав, коксуемость, вязкость, температуру помутнения и предельную температуру фильтруемости. Например, в летнее время года, когда температура воздуха достаточно высокая, можно применять более вязкое топливо с предельной температурой фильтруемости до -5°C, в то время как зимой необходимо применять уже менее вязкое топливо с более низкой температурой фильтруемости (до -35°C). В зависимости от условий применения, обычное дизельное топливо подразделяют на следующие марки:

- Л – летнее, рекомендуемое для эксплуатации при температуре окружающего воздуха минус 5°C и выше;
- Е – межсезонное, рекомендуемое для эксплуатации при температуре окружающего воздуха минус 15°C и выше;
- З – зимнее, рекомендуемое для эксплуатации при температуре окружающего воздуха до минус 25°C (предельная температура фильтруемости - не выше минус 25°C) и до минус 35°C (предельная температура фильтруемости - не выше минус 35°C);
- А – арктическое, рекомендуемое для эксплуатации при температуре окружающего воздуха минус 45°C и выше

В настоящий момент качество дизельного топлива регулируется с помощью двух государственных стандартов: обычное дизельное топливо – с помощью стандарта ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия», а дизельное топливо ЕВРО – с помощью стандарта ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия». Показатели качества дизельных топлив по данным стандартам приведены в таблицах 1 – 3. Как можно заметить, стандарт ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009) регулирует значительно больше показателей качества, чем ГОСТ 305-2013. Также данный стандарт предлагает значительно большее разделение дизельных топлив по качественным характеристикам. Кроме того, именно в нём появляется контроль содержания

Таблица 1. Показатели качества дизельного топлива по ГОСТ 305-2013

Наименование показателя		Значение для марки			
		Л	Е	З	А
1	Цетановое число, не менее	45			
2	Фракционный состав: 50% перегоняется при температуре, °С, не выше	280	280	280	255
	95% (по объему) перегоняется при температуре, °С, не выше	360	360	360	360
3	Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с (сСт)	3,0-6,0	3,0-6,0	1,8-5,0	1,5-4,0
4	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °С, не ниже:				
	для тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин	62	62	40	35
	для дизелей общего назначения	40	40	30	30

5	Массовая доля серы, мг/кг, не более	2000 или 500 (в зависимости от метода исследования)			
6	Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,01			
7	Массовая доля сероводорода	Отсутствие			
8	Испытание на медной пластинке	Выдерживает. Класс 1			
9	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	Отсутствие			
10	Кислотность, мг КОН на 100 см ³ топлива, не более	5			
11	Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	6			
12	Зольность, %, не более	0,01			
13	Коксуемость, 10%-ного остатка, %, не более	0,20			
14	Общее загрязнение, мг/кг, не более	24			
15	Содержание воды, мг/кг, не более	200			
16	Плотность при 15°C, кг/м ³ , не более	863,4	863,4	843,4	833,5
17	Предельная температура фильтруемости, °C, не выше	- 5	- 15	От - 25 до - 35	- 45

Таблица 2. Показатели качества летнего и межсезонного дизельного топлива ЕВРО по ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009)

Наименование показателя		Значение для сорта					
		А	В	С	Д	Е	Ф
1	Цетановое число, не менее	51,0					
2	Цетановый индекс, не менее	46,0					
3	Плотность при 15°C, кг/м ³	820,0-845,0					
4	Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	8,0					
5	Массовая доля серы, мг/кг, не более, для топлива:						
	<i>K3</i>	350,0					
	<i>K4</i>	50,0					
	<i>K5</i>	10,0					
6	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °C, выше	55					
7	Коксуемость 10%-ного остатка разгонки, % масс., не более	0,3					
8	Зольность, % масс., не более	0,01					
9	Массовая доля воды, мг/кг, не более	200					
10	Общее загрязнение, мг/кг, не более	24					
11	Коррозия медной пластинки (3 ч при 50°C)	Класс 1					
12	Окислительная стабильность:						
	<i>общее количество осадка, г/м³, не более часов, не менее (при содержании FAME более 2% об.)</i>	25					
		20					

13	Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60°C, мкм, не более	460					
14	Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	2,0 – 4,5					
15	Фракционный состав: при температуре 250°C перегоняется, % об., менее	65					
	при температуре 350°C перегоняется, % об., не менее	85					
	95% об. перегоняется при температуре, °C, не выше	360					
16	Содержание метиловых эфиров жирных кислот, % об., не более	7,0					
17	Предельная температура фильтруемости, °C, не выше	5	0	-5	-10	-15	-20

Таблица 3. Показатели качества зимнего дизельного топлива ЕВРО по ГОСТ 32511-2013 (EN 590:2009)

Наименование показателя		Значение для класса				
		0	1	2	3	4
1	Цетановое число, не менее	49	49	48	47	47
2	Цетановый индекс, не менее	46	46	46	43	43
3	Плотность при 15°C, кг/м ³	800 – 845	800 – 845	800 – 840	800 – 840	800 – 840
4	Массовая доля полициклических ароматических углеводородов, %, не более	8,0				
5	Массовая доля серы, мг/кг, не более, для топлива:					
	<i>K3</i>	350,0				
	<i>K4</i>	50,0				
	<i>K5</i>	10,0				
6	Температура вспышки, определяемая в закрытом тигле, °C, выше	55	55	40	30	30
7	Коксуемость 10%-ного остатка разгонки, % масс., не более	0,3				
8	Зольность, % масс., не более	0,01				
9	Массовая доля воды, мг/кг, не более	200				
10	Общее загрязнение, мг/кг, не более	24				
11	Коррозия медной пластинки (3 ч при 50°C)	Класс 1				
12	Окислительная стабильность:					
	<i>общее количество осадка, г/м³, не более часов, не менее (при содержании FAME более 2% об.)</i>	25				
		20				
13	Смазывающая способность: скорректированный диаметр пятна износа (wsd 1,4) при 60°C, мкм, не более	460				
14	Кинематическая вязкость при 40°C, мм ² /с	1,5 – 4	1,5 – 4	1,5 – 4	1,4 – 4	1,2 – 4
15	Фракционный состав:					

	до 180°C перегоняется, % об., не более	10				
	до 360°C перегоняется, % об., не менее	95				
16	Содержание метиловых эфиров жирных кислот, % об., не более	7,0				
17	Предельная температура фильтруемости, °С, не выше	-20	-26	-32	-38	-44

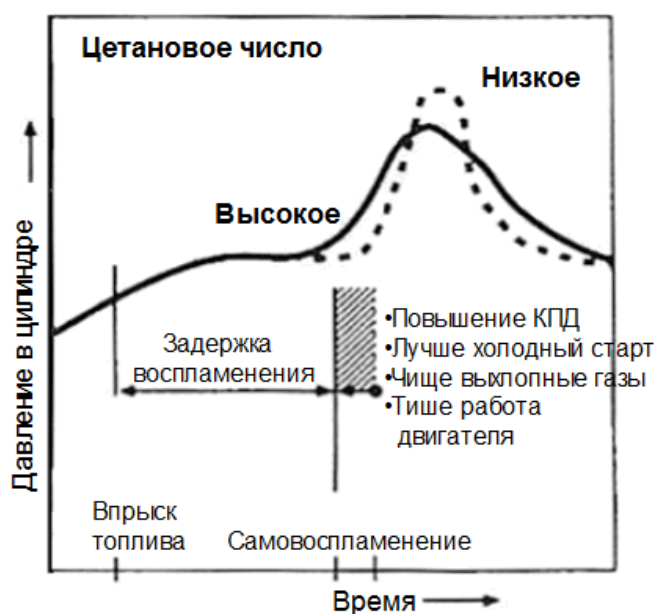
Рассмотрим подробнее, как влияют различные характеристики дизельного топлива на его эксплуатационные характеристики.

Цетановое число. Если для бензина основная характеристика – октановое число, то для дизельного топлива – цетановое. В бензиновом двигателе воспламенение происходит от искры, а в дизеле – от силы сжатия. Оба числа отражают, насколько быстро топливовоздушная смесь воспламеняется в цилиндрах двигателя. По-простому – это задержка по времени между поступлением смеси в цилиндры и ее зажиганием от сжатия.

Цетановое число варьируется в пределах 40-55, оптимальное значение составляет 48-51, а минимальное рекомендованное в соответствии с ГОСТ 305-2013 для всех марок равно 45. При значении менее 40 горючее считается некачественным. Двигатель в таком случае будет работать нестабильно, что проявится в падении мощности и детонации. Повышенное цетановое число – тоже не норма. При уровне более 60 топливовоздушная смесь просто не успевает сгорать в цилиндрах, что ведет к повышенному расходу и увеличению дымности выхлопов.

В Европе цетановое число должно быть не менее 54-56, а в России стандарты менее строгие, допускают использование топлива с числом 45 (для зимнего ДТ). Метод испытания для определения показателя должен отвечать требованиям ГОСТ 32508-2013.

Цетановое число – качество воспламенения



Качество воспламенения – основной параметр дизельных топлив

- Измеряется временем между впрыском топлива и его самовоспламенением
- Выражается цетановым числом и измеряется в стандартизированных двигателях
- Короткая задержка воспламенения соответствует высокому цетановому числу
- Минимальное требование по стандарту EN 590 – 49, а с 2000 года – 51
- Цетановое число может быть повышено за счет присадки, ускоряющей воспламенение

Плотность. Показатель плотности определяет объем топлива в генераторе. При достаточной плотности горючее способствует большему выделению тепловой энергии.

Кинематическая вязкость. Под вязкостью понимают способность топлива противостоять перемещению одного слоя относительно другого. В технических характеристиках обычно указывается кинематическая вязкость. От нее зависит то, насколько результативным будет распыление топлива. Если вязкость превысит

установленную норму, то горючее будет распыляться некачественно. В результате повышается риск преждевременного износа и увеличенного истирания деталей.

Массовая доля серы. Содержание серы в разных видах нефтепродуктах сегодня строго нормируется. Это связано с усиленной борьбой за экологию. Сера опасна для окружающей среды, а также приводит к образованию коррозии, повышенному нагару и износу внутренних элементов двигателя и топливной системы.

Массовая доля сернистых соединений ограничивается 2000 мг/кг. Но при производстве дизтоплива нужно учитывать, что при слишком низком уровне серы горючее теряет свои смазочные свойства. В таком случае в состав топлива обязательно добавляются специальные смазывающие присадки.

Зольность. При сгорании топлива образуется зола, содержащая минеральные вещества. Попадая в места между трущимися деталями, она вызывает усиленный износ. Особую опасность представляет кварц, приводящий к абразивному износу прецизионных элементов топливного насоса и форсунок. По этой причине уровень зольности тоже ограничивают. Для дизтоплива она составляет не более 0,01%.

Кислотность. По ГОСТ 305-2013 кислотность КОН на 100 см³ составляет не более 5 мг. Это важно, поскольку кислоты приводят к коррозии деталей двигателя и топливной системы. Подобный процесс вызывают минеральные кислоты и щелочи, используемые при производстве дизтоплива. Их нельзя удалить полностью, поэтому количество подобных веществ ограничивают.

Содержание воды. Вода в составе дизельного топлива содержится во взвешенном состоянии и в виде эмульсии. Капельки заполняют поры хлопчатобумажных фильтров, прекращая доступ топлива к насосу. При снижении температуры до уровня ниже 0 °С вода замерзает, и мелкие кусочки льда тоже забивают фильтры и топливопроводы.

В связи с этим максимальное содержание воды по ГОСТ 305-2013 составляет 200 мг/кг. Превышение этого показателя приводит к тому, что вода отслаивается и собирается в нижней части, поскольку имеет более высокую плотность. Из-за образования водяной пробки в магистрали блокируется работа двигателя.

2.2 Био-дизель. Эфиры жирных кислот

Использовать в качестве топлива для двигателей с компрессионным зажиганием подсолнечное масло предлагал еще изобретатель двигателя Рудольф Дизель в 1895 году. Но оказалось, что нефтяные дистилляты гораздо лучше подходят для этой цели, и про масло надолго забыли. Растительные масла, которые представляют собой сложные эфиры жирных кислот и глицерина, действительно, нельзя напрямую использовать в качестве топлива, так как они плохо сгорают и сильно подвержены окислению. Но из них относительно легко можно получить хорошо сгорающие соединения – метиловые эфиры жирных кислот, по-английски Fatty Acid Methyl Esters или сокращенно FAME. Это английское сокращение так и прижилось в российских ГОСТ, на русский язык его не перевели.

Получение FAME проводят с помощью переэтерификации растительных масел и жиров метанолом:

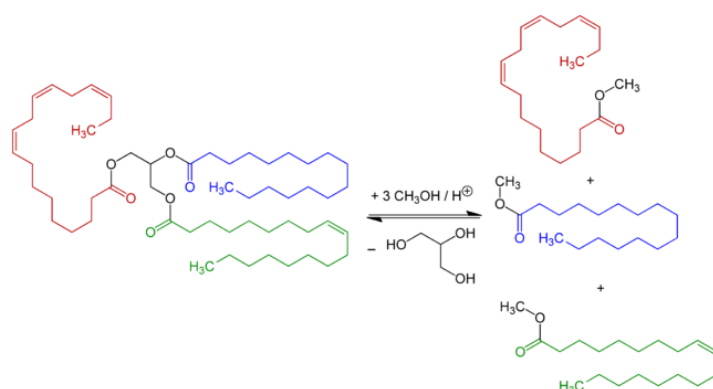


Рис. 1. Схема реакции получения FAME

Реакция идет в присутствии кислоты или щелочи в качестве катализатора. Получающуюся в результате полной этерификации смесь метиловых эфиров жирных кислот называют чистым биодизелем и обозначают B100. Исследования показали, что чистый биодизель нельзя использовать в качестве топлива, но можно добавлять в нефтяное дизельное топливо в количестве до 20% об. FAME хорошо смешиваются с нефтяными дистиллятами. Соответствующие смесевые топлива обозначают B20, B5 и B2, где цифра обозначает процентное содержание чистого биодизеля в смеси 20, 5 и 2%, соответственно. В США наиболее распространено смесевое биодизельное топливо B20.

Основная мотивация для использования биодизельного топлива – хорошая биоразлагаемость, высокое цетановое число, хорошая смазывающая способность, низкие уровни эмиссии, отсутствие ароматических соединений, возобновляемая природа (получение из возобновляемых источников), хорошие перспективы на будущее в связи с истощением нефтяных источников и ростом цен на нефтяное топливо

В США, Европе, Южной Африке и Бразилии биодизельное топливо широко используется, на него введены стандартные спецификации и приняты стандартные методы испытаний. Технические требования к чистому биодизелю в США устанавливаются стандартом ASTM D6751, а в Европе – EN14214. Эквивалент последнего в версии от 2003 года с небольшими редакционными изменениями – наш ГОСТ Р 53605-2009.

В таблице 4 приведены основные требования, предъявляемые к метиловым эфирам жирных кислот как компонентов дизельных топлив. Методы испытаний биодизеля включают как традиционные методы испытания "классических" дизельных топлив (определение плотности, предельной фильтруемости, вязкости, температуры вспышки, содержания воды, коксового остатка), так и методы, специфичные для собственно метиловых эфиров жирных кислот (FAME). Специфичность этих методов определяется как химической природой FAME, так и факторами, связанными с их производством. Рассмотрим подробнее контролируемые показатели качества FAME.

Таблица 4. Требования к метиловым эфирам жирных кислот (FAME) по ГОСТ Р 53605-2009

Наименование показателя		Значение	
		Мин	Макс
1	Массовая доля эфиров, %	96,5	-
2	Плотность при 15 °С, кг/м ³	860	900
3	Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	3,5	5,0
4	Температура вспышки в закрытом тигле, °С	120	-
5	Содержание серы, мг/кг	-	10
6	Коксуемость (10% остатка после разгонки), % масс.	-	0,30
7	Цетановое число	51,0	-
8	Массовая доля сульфатной золы, %	-	0,02
9	Содержание воды, мг/кг	-	500
10	Содержание механических примесей, мг/кг	-	24
11	Коррозия медной пластинки (3 ч при 50 °С)	Класс 1	
12	Стойкость к окислению, 100 °С, ч	6,0	-
13	Кислотное число, мг КОН/см ³	-	0,50
14	Йодное число, г йода/100 г	-	120
15	Массовая доля метилового эфира линоленовой кислоты, %	-	12,0
16	Массовая доля метанола, %	-	0,20
17	Массовая доля моноглицеридов, %	-	0,80

18	Массовая доля диглицеридов, %	-	0,20
19	Массовая доля триглицеридов, %	-	0,20
20	Массовая доля свободного глицерина, %	-	0,02
21	Общее содержание глицерина, % масс.	-	0,25
22	Содержание металлов, мг/кг		
	<i>металлов I группы (Na+K)</i>	-	5,0
	<i>металлов II группы (Ca+Mg)</i>	-	5,0
23	Содержание фосфора, мг/кг	-	10,0

Содержание глицерина, как свободного (неудаленного), так и общего (в составе непрореагировавших глицеридов) – важнейший показатель качества FAME. Его контролируют методом газовой хроматографии по ASTM D6584 в американской спецификации и по EN 14105, эквивалент которого – ГОСТ Р EN 14105. Низкий уровень общего глицерина свидетельствует о высокой глубине превращения масел или жиров в их моноалкиловые эфиры. Высокое содержание общего глицерина говорит о неполном превращении жиров в эфиры. Присутствие свободного глицерина вызывает закупоривание фильтров. Свободный глицерин также может накапливаться на дне топливохранилищ и топливных систем.

Содержание моно-, ди- и триглицеридов можно охарактеризовать как суммарно, по брутто-содержанию общего глицерида, так и отдельно. Их определяют методом газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой с фенилполидиметилсилоксаном в качестве неподвижной фазы (ASTM D6584, EN 14105, ГОСТ EN 14105). Остатки плохо сгорающих жиров в топливе могут быть источником серьезных проблем для двигателя. Высокие уровни моноглицеридов, диглицеридов и триглицеридов вызывают образование отложений в форсунках, отрицательно влияют на работу двигателя в холодных условиях и закупоривают фильтры. В спецификации ASTM D6751 определяют сумму моно-, ди- и триглицеридов, в европейской спецификации EN 14214 эти три компонента определяют отдельно. В EN 14214 определяют хроматографически также содержание полиненасыщенных (число двойных связей более 4) эфиров, которые особенно склонны к окислению и полимеризации. Их содержание ограничивают 1% мас.

Содержание калия и натрия служит для оценки полноты удаления катализатора (в случае щелочного катализа реакции переэтерификации). Для этого как в США, так и в Европе используют метод EN 14538 – атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой. Российский эквивалент этого метода – ГОСТ Р EN 14538. Этим же методом определяют содержание кальция и магния, которые могут присутствовать в исходных жирах.

Сульфатная зола – ещё один показатель, учитывающий суммарное содержание калия, натрия, кальция и магния. Ее определяют по ASTM D 874 в американской спецификации и по ISO 3987 – в европейской (см. ГОСТ 12417-94 (ИСО 3987-80)). Образец сжигают, удаляют оставшийся углерод, обрабатывают золу серной кислотой и прокаливают до постоянного веса. Изначально эти методы предназначены для определения содержания металлов и присадок в смазочных маслах, однако в применении к биодизелю они хорошо подходят для оценки общего содержания металлов, которые могут образовывать отложения на инжекторах и деталях двигателя.

Полноту удаления метанола контролируют хроматографически по EN 14110 в обеих спецификациях, однако в американской спецификации в качестве дополнительного показателя используют температуру вспышки в закрытом тигле (ASTM D93), которая должна быть не ниже 130⁰С.

Содержание свободных жирных кислот оценивают по значению кислотного числа. Его определяют потенциометрическим титрованием по ASTM D664 или титрованием с цветным индикатором по EN 14104. Кислотное число показывает уровень

содержания свободных жирных кислот, а также побочных продуктов разложения, которые отсутствуют в нефтяном дизельном топливе.

Коррозия медной пластины – дополнительный показатель содержания свободных жирных кислот. Кроме этого, он служит для оценки воздействия на медные и латунные детали топливной системы.

В Европе основной источник биодизеля – рапсовое масло, содержащее большое количество связанной линолевой кислоты, которая имеет алкеновые группы и легко подвержена окислению. Поэтому спецификация EN 14214 ограничивает содержание производных линолевой кислоты в биодизеле. Метиллинолеат определяют методом газовой хроматографии согласно EN 14103

Сера – источник проблем для двигателей и окружающей среды. В растительных маслах ее обычно мало, менее 15 мг/кг (хотя иногда она может присутствовать в больших количествах в животных жирах). В спецификациях ASTM D 6751 и EN 14214 серу следует определять методом ультрафиолетовой флуоресценции по ASTM D 5453 или EN ISO 20846 (см. ГОСТ Р ЕН ИСО 20846). В спецификации EN 14214:2009 (и, соответственно, в ГОСТ Р 53605-2009) допускается также использовать метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии с дисперсией по длине волны EN 20884.

Содержание воды в биодизеле нужно обязательно контролировать. Вода может быть как источником коррозии, так и средой для размножения бактерий. По спецификации EN 14214 воду следует определять кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру EN ISO 12937, в то время как американская спецификация ASTM D6751 предписывает применять более грубый метод центрифугирования ASTM D2709, в котором одновременно определяют и содержание осадка. В последнем случае результат анализа – суммарное объемное содержание воды и осадка.

В EN 14214 массовую долю осадка (**механических примесей**) определяют отдельно вакуумным фильтрованием через фильтр 0,7 мкм по методу EN 12662, который изначально предназначен для анализа средних нефтяных дистиллятов.

Фосфор содержится в природе во всех растениях. Присутствуя в топливе, он может отравлять катализаторы нейтрализации выхлопных газов, поэтому его содержание должно быть ограничено. Фосфор определяют по ASTM D4951 либо по EN 14107 методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Поскольку молекулярные массы эфиров жирных кислот с линейными цепями 16-18 атомов углерода, из которых в основном и состоит биодизель, близки, то его фракционный состав характеризуется не кривой дистилляции, как у нефтяных топлив, а узким диапазоном температур кипения от 330 до 357°C в атмосферном эквиваленте. В спецификации ASTM D6751 контролируют температуру 90% отгона методом дистилляции при пониженном давлении по ASTM D1160. Этот показатель включен, чтобы иметь гарантию от того, что топливо не загрязнено более высококипящими компонентами. В европейской спецификации EN 14214 контроль фракционного состава не предусмотрен.

Один из ключевых показателей качества биодизеля – его окислительная стабильность. Продуктами превращения биодизеля могут быть кислоты или полимеры, которые вызывают образование отложений в топливной системе и закупоривают фильтры. Для замедления реакций окисления в биодизель добавляют присадки, препятствующие образованию перекисей. Окислительную стабильность биодизеля определяют методом, ведущим начало от метода Американского общества химиков масложировой промышленности AOCS Cd12b-92. На его основе был разработан сначала метод EN 14112, а затем его модификация под обозначением EN 15751. Через нагретую пробу барботируют воздух, продукты окисления улавливают дистиллированной водой. Измеряют электропроводность принимающей воды. Резкое возрастание электропроводности свидетельствует о начале образования карбоксильных кислот. Время начала образования кислот называется индукционным периодом: чем он больше, тем стабильнее продукт.

Коксовый остаток – показатель склонности топлива к образованию углеродистых отложений. Его определяют по микрометоду согласно ASTM D4530 в американской спецификации и EN ISO 10370 – в европейской. По существу, это один и тот же метод, заключающийся в прокаливании навески топлива при 500⁰С в токе азота и определении массы остатка. Для нефтяных дизельных топлив коксовый остаток обычно определяют на 10%-ном остатке от перегонки для увеличения выхода. Поскольку интервал кипения биодизеля узок, добиться получения 10%-ного остатка довольно трудно. По требованиям американской спецификации ASTM D 6751 коксовый остаток определяют на 100%-ном образце. В европейском варианте используют 10%-ный остаток от перегонки при пониженном давлении (ASTM D1160).

Плотность биодизеля. Ее значения всегда лежат между 0,86 и 0,90 г/дм³. Типичны величины 0,88– 0,90 г/дм³, поэтому плотность как средство контроля качества биодизеля не столь полезна, как для нефтяного топлива. В американской спецификации ASTM D 6751 ее не оценивают. В EN 14214 плотность предписано измерять ареометром согласно EN ISO 3675 либо с помощью автоматического денсиметра согласно EN ISO 12185.

Следует отметить, что **смазывающую способность биодизеля**, в отличие от нефтяного топлива, не оценивают, поскольку она всегда значительно выше, чем у нефтяного топлива. Добавление биодизеля в нефтяное топливо улучшает его смазывающую способность. **Ароматические соединения** в биодизеле также не определяют ввиду их полного отсутствия.

Йодное число определяют только в европейской спецификации по EN 14111 как меру брутто-содержания ненасыщенных соединений. Температура вспышки биодизеля напрямую не связана с характеристиками работы двигателя и служит мерой его пожароопасности. В ASTM D6751 ее определяют стандартным методом закрытого тигля Пенски-Мартенса ASTM D93, в EN 14214 – ускоренным методом на образце 2 мл.

Наконец, один из важнейших показателей топлива для дизельных двигателей – **цетановое число** – у чистого биодизеля обычно имеет высокие значения, больше, чем требуют спецификации. Его определяют моторным методом (ASTM D613, EN ISO 5165). Расчетный метод цетанового индекса, используемый для нефтяных топлив, для биодизеля неприменим.

2.3 Определение FAME в дизельном топливе

В настоящее время определение содержания метиловых эфиров жирных кислот в нефтяных дизельных (средних дистиллятных) топливах возможно с помощью нескольких методов. Перечислим их, а также обсудим достоинства и недостатки каждого метода.

Первый способ основан на выделении фракции метиловых эфиров жирных кислот из среднего дистиллятного топлива методом жидкостной адсорбционной хроматографии при атмосферном давлении на микроколонке с диоксидом кремния с последующей идентификацией выделенных фракций метиловых эфиров жирных кислот методом газовой хроматографии. К достоинствам метода стоит отнести достаточно высокую точность: с помощью него возможно определить количество FAME с точностью до 0,1 мас.%, а повторяемость (сходимость) метода – 0,6 мас.%. Данный метод лёг в основу стандарта качества ГОСТ Р EN 14331-2010 «Нефтепродукты жидкие. Идентификация метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятных топливах методом жидкостной и газовой хроматографии». Недостатками данного метода являются длительность проведения эксперимента и значительные материальные затраты, обусловленные использованием сложного и дорогостоящего оборудования. Кроме того метод позволяет определять метиловые эфиры жирных кислот в средних дистиллятных топливах в количестве до 5 об.%, что снижает надежность определения при допустимом значении до 7 об.% и выше метиловых эфиров жирных кислот в средних дистиллятных топливах, а оценка отсутствия метиловых эфиров жирных кислот невозможна.

Второй способ основан на измерении электрической проводимости пробы при нормальной температуре окружающей среды. FAME обладают более высокой электропроводимостью по сравнению с углеводородами, поэтому их добавление в

дизельные топлива увеличивает электропроводность последних. Оценивая при одинаковых условиях электропроводность дизельных топлив, возможно определить концентрацию FAME в них. К достоинствам метода стоит отнести его экспрессность, достаточно высокую точность, относительную простоту проведения и возможность поточного и online анализа топлив. Недостатками метода является его чувствительность от температуры и от наличия посторонних соединений в дизеле – воды, соединений металлов, присадок и т.п. Тем не менее, при достаточно высоких содержаниях FAME в дизельном топливе данный метод позволяет с высокой точностью определить их концентрацию. Основы данного метода были сформулированы в патенте RU 2618960.

Наконец, третий способ определения FAME в топливах основан на регистрации спектра поглощения в средней инфракрасной области дизельного топлива и определения оптической плотности полосы поглощения с максимумом при $1745 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, характерной для сложных эфиров карбоновых кислот. Данный метод также можно считать экспрессным, хотя и требующим подготовки к измерениям. К прочим достоинствам метода стоит отнести высокую точность, возможность однозначного определения FAME среди многих других карбонильных соединений и нечувствительность к примесным соединениям. В текущей работе для определения содержания FAME в дизельных топливах используется именно данный метод. Ниже будет рассмотрена сущность метода ИК-спектроскопии и сформулирована методика определения FAME в дизелях.

2.4 ИК-спектроскопия: основы и примеры использования

ИК-спектроскопия - метод исследования веществ, основанный на поглощении инфракрасного (ИК) излучения исследуемым веществом. Колебательные движения, происходящие в молекулах в пределах основного электронного уровня, проявляются в ИК области спектра, поэтому эти спектры называют колебательными.

При пропускании инфракрасного излучения через вещество происходит возбуждение колебательных движений молекул или их отдельных фрагментов. При этом наблюдается ослабление интенсивности света, прошедшего через образец. Однако поглощение происходит не во всём спектре падающего излучения, а лишь при тех длинах волн, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах. Следовательно, длины волн (или частоты), при которых наблюдается максимальное поглощение ИК-излучения, могут свидетельствовать о наличии в молекулах образца тех или иных функциональных групп и других фрагментов, что широко используется в различных областях химии для установления структуры соединений.

В основе метода лежит явление поглощения химическими веществами инфракрасного излучения с одновременным возбуждением колебаний молекул. Инфракрасное излучение представляет собой электромагнитную волну и характеризуется длиной волны λ , частотой ν и волновым числом $\tilde{\nu}$, которые связаны следующей зависимостью:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{(c / n)} = \frac{1}{\lambda}$$

где c – скорость света, а n – показатель преломления среды.

При поглощении фотона происходит возбуждение — увеличение энергии молекулы: она переходит из основного колебательного состояния E_1 в некоторое возбуждённое колебательное состояние E_2 так, что энергетическая разница между этими уровнями равна энергии фотона:

$$E_2 - E_1 = \Delta E = h\nu = hc\tilde{\nu}$$

Энергия поглощённого инфракрасного излучения расходуется на возбуждение колебательных переходов для веществ в конденсированном состоянии.

Многоатомные молекулы имеют $3n - 6$ (5) нормальных колебаний, и в каждом таком колебании участвуют не пары атомов при одной связи, а в той или иной степени все n атомов молекулы. Однако было экспериментально установлено, что для колебаний некоторых функциональных групп вклад «посторонних» атомов и связей достаточно мал, поэтому вне зависимости от окружения эти функциональные группы поглощают в ограниченном интервале частот. Этот факт позволил путём сравнения многочисленных спектров соотнести наличие в молекуле характерных фрагментов с наблюдаемыми полосами поглощения. Такие полосы получили название групповых, или характеристических. По ним можно быстро и однозначно подтвердить присутствие или отсутствие в молекуле соответствующих фрагментов. Характерные для различных функциональных групп спектральные полосы приведены на рисунке ниже (рис. 2).

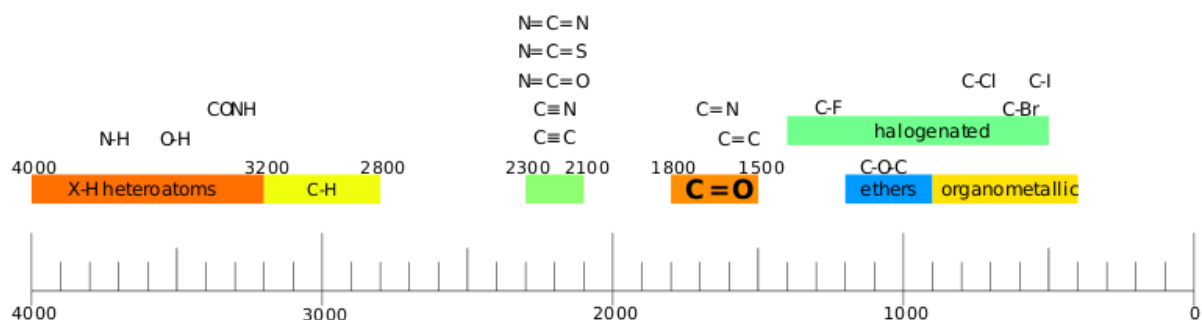


Рис. 2. Список нескольких спектральных полос в ИК-спектроскопии

Используя данную таблицу, можно сделать предварительный вывод о структуре изучаемого соединения. Например, наличие в ИК-спектре на рисунке ниже (рис. 3) полос поглощения в области $2800\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ говорит о наличии в соединении C-H связей sp^3 -гибризованного углерода, а присутствие интенсивной полосы поглощения при 1716 см^{-1} свидетельствует о принадлежности соединения к кетонам.

На рисунке 4 приведён ИК-спектр бензола. Максимумы полос поглощения колебаний связей C-H находятся в области $3000 - 3200\text{ см}^{-1}$, что позволяет отличать алифатические и ароматические соединения. Кроме того, спектр содержит характерные для ароматических соединений полосы поглощения от колебаний C=C связей и деформационных колебаний всего бензольного кольца. А спектр гомолога бензола, этилбензола, содержит характерные как для ароматических, так и для алифатических соединений полосы поглощения. Проводя аккуратную обработку ИК-спектров неизвестных соединений, можно достаточно точно установить содержание в нём различных функциональных групп и сделать вывод о его строении.

Важно отметить, что интенсивность полос поглощения колебаний для различных групп зависит как от их природы, так и от их концентрации. Это позволяет применять ИК-спектроскопию для оценки концентрации соединения, содержащего данные группы, либо, в случае полимерных материалов, оценивать их относительное количество в полимере. На Рис. 6 приведён пример использования ИК-спектроскопии для изучения кинетику реакции образования амида из олеиновой кислоты и диэтанолamina: с течением времени интенсивность полосы поглощения с максимумом при 1621 см^{-1} , отвечающая амидной -C(=O)-N- связи, увеличивается, до тех пор пока не достигла максимума при 115 мин.

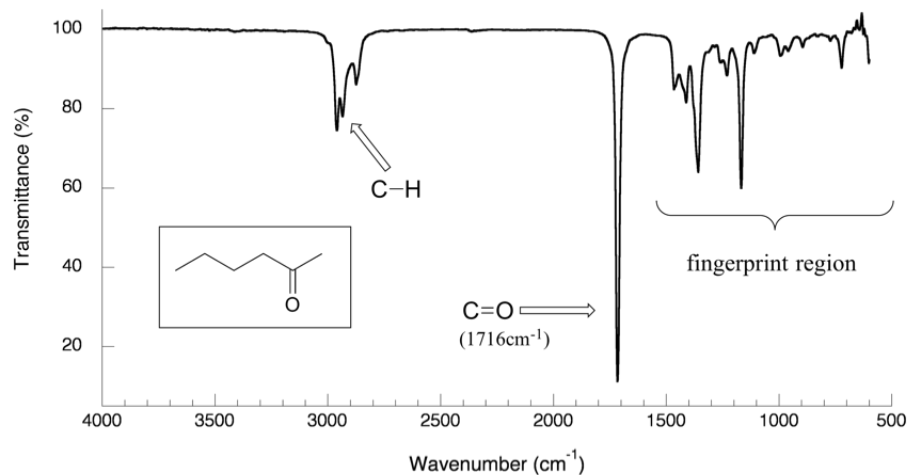
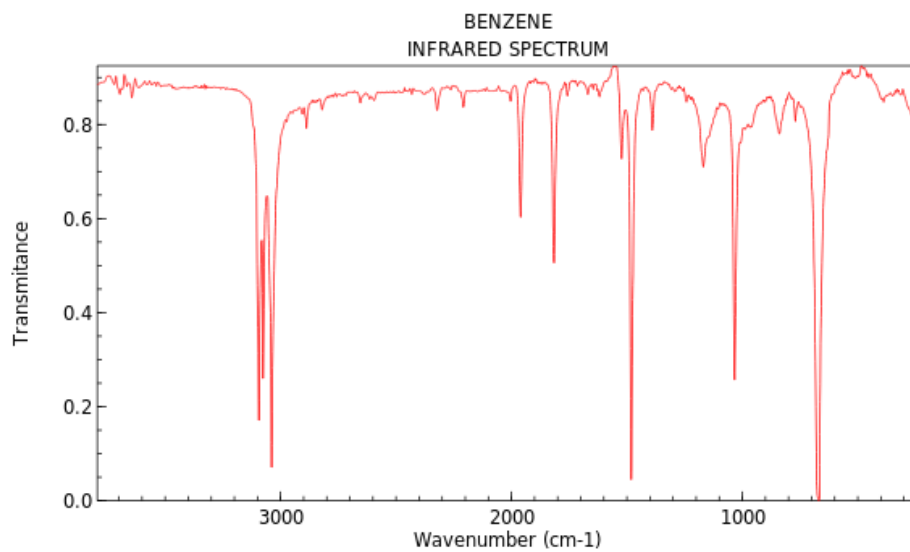
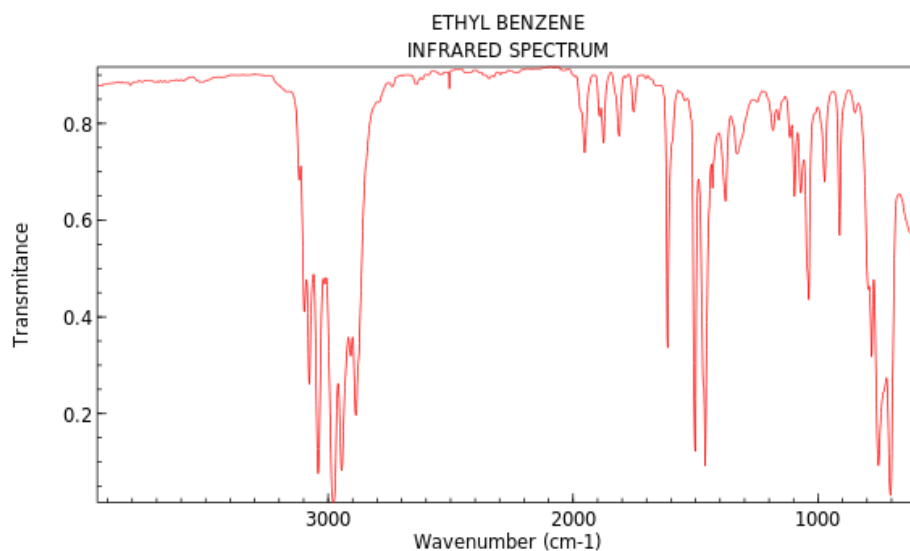


Рис. 3. ИК-спектр гексано-2



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Рис. 4. ИК-спектр бензола



NIST Chemistry WebBook (<https://webbook.nist.gov/chemistry>)

Рис. 5. ИК-спектр этилбензола

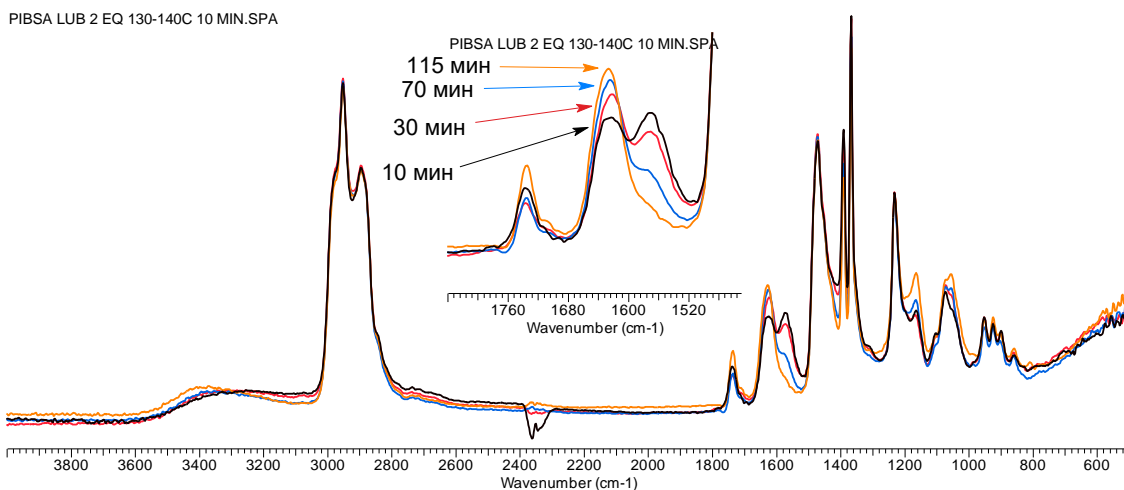


Рис. 6. ИК-спектры реакционной смеси при получении амида из диэтанолamina и олеиновой кислоты

Аналогичным образом можно проводить оценку содержания соединений в изучаемых образцах. На рис. 7 приведены ИК-спектры парацетомола в средствах различных производителей. Наибольшая интенсивность полос поглощения наблюдалась для фармацевтического средства с самой высокой концентрацией парацетомола, а использование калибровочных кривых позволяет с высокой точностью определять содержание парацетомола в данных препаратах.

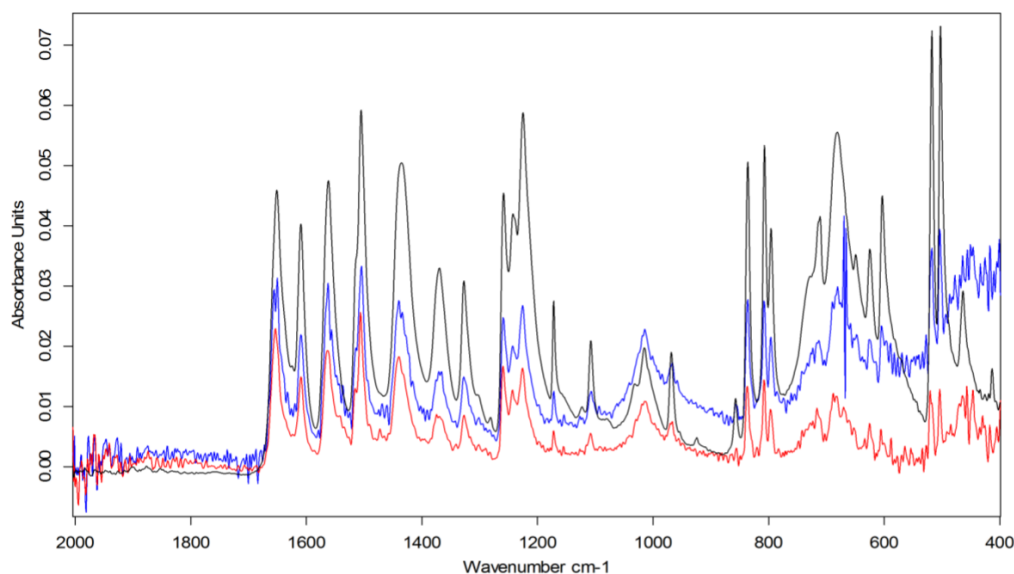


Рис. 7. ИК-спектры лекарственных средств, содержащих парацетомол в различных концентрациях

3. Экспериментальная часть

В данной работе проводится оценка содержания FAME в дизельных топливах при помощи метода ИК-спектроскопии. Анализ проводится на приборе Nicolet IR-200 (Thermo Scientific) с использованием метода многократного нарушения полного внутреннего отражения при помощи приставки Multi-reflection NATR, содержащей кристалл ZnSe 45° для различных диапазонов длин волн с разрешением 4 нм. Фото прибора приведено на рис. 8. Определение концентрации FAME в дизельных топливах включает приготовление калибровочных растворов, содержащих точно известные количества FAME, спектрометрические измерения данных растворов и изучаемых топлив, построение калибровочной функции и расчёт при помощи последней концентраций FAME в изучаемых топливах.



Рис. 8. ИК-спектрометр Thermo Scientific Nicolet IR-200

3.1 Приготовление калибровочных растворов

Вначале проводят анализ исследуемого образца дизельного топлива и находят полосу поглощения, отвечающую соединениям FAME. Далее готовится серия калибровочных растворов, используя метилолеат в качестве примера FAME и дизельное топливо, не содержащее в своем составе эфиры жирных кислот. Должна быть подготовлена серия из не менее чем пяти калибровочных растворов объемом 5-10 мл с точно известными концентрациями метилолеата. Номинальные концентрации метилолеата для серии из означенных калибровочных растворов должны выбираться таким образом, чтобы не менее чем в 2 калибровочных растворах она была выше, и не менее чем в 2 калибровочных растворах – ниже, чем в исследуемом дизельном топливе.

3.2 Спектрометрическое измерение

Данная процедура является одинаковой и для калибровочных растворов, и для анализируемых проб. В прибор помещают одинаковое количество (100 – 150 мкл) одного из анализируемых образцов или калибровочного раствора. Далее регистрируют ИК-спектр раствора, после чего прибор моют гексаном, сушат и готовят к анализу следующей пробы. В каждом из спектров записывают оптическую плотность максимума при $1745 \pm 5 \text{ см}^{-1}$, используя базовую линию от 1670 до 1828 см^{-1} . Пример ИК-спектра дизельного топлива, содержащего FAME, представлен на рисунке 9.

3.3 Калибровочная функция и анализ проб

По измеренной оптической плотности для установленной серии калибровочных растворов метилолеата вычисляют калибровочную функцию методом линейной регрессии или графическим методом, применяя оптическую плотность A в качестве зависимой переменной, а концентрацию метилолеата C - в качестве независимой:

$$A = C * k_1 + k_2$$

Используя полученную калибровочную функцию, проводят вычисление концентрации FAME в образцах дизельного топлива. Записывают содержание FAME в образце в процентах по объему с точностью до 0,1.

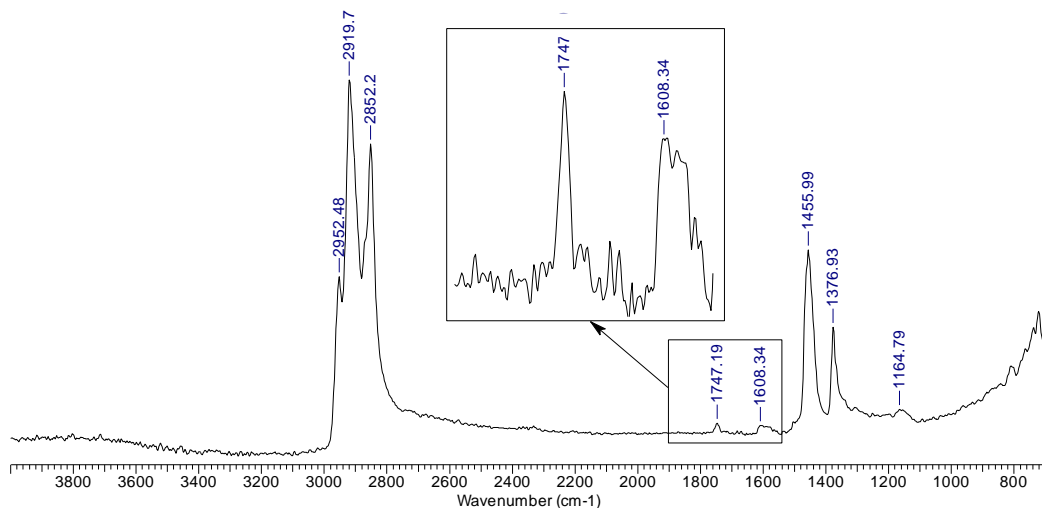


Рис. 9. Пример дизельного топлива, содержащего FAME

4. Контрольные вопросы

1. Что такое дизельное топливо? Какие углеводороды входят в его состав?
2. Как получают дизельное топливо? Назовите основные принципы классификации дизельных топлив.
3. Перечислите основные показатели качества дизельных топлив.
4. Можно ли в качестве топлива использовать: Подсолнечное масло; Метанол; Этанол; Стеариновую кислоту; Олеиновую кислоту; Глицерин?
5. Какие преимущества даёт использование эфиров жирных кислот в качестве компонентов топлив? Какие существуют проблемы и недостатки у данного решения?
6. Дайте аргументированный прогноз, какое из приведённых масел лучше использовать для получения FAME: оливковое, соевое, подсолнечное, пальмовое, кокосовое.
7. Какие существуют методы идентификации эфиров жирных кислот в дизельном топливе? Предложите ещё методы определения FAME в дизельных топливах.
8. По какой-то причине (например, из-за моральных принципов Вы против использования масел пищевых культур для получения топлив) Вы хотите устроить диверсию и добавить в дизель вместо FAME другое вещество. Что можно использовать, чтобы обмануть лаборанта, проводящего определение концентрации FAME методом ИК-спектроскопии? Как можно определить подделку?

5. Литература

1. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия»
2. ГОСТ 32511-2013 «Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия»
3. ГОСТ Р 53605-2009 «Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Общие технические требования»
4. ГОСТ Р ЕН 14331-2010 «Нефтепродукты жидкие. Идентификация метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятных топливах методом жидкостной и газовой хроматографии»
5. ГОСТ Р ЕН 14078-2010 «Нефтепродукты жидкие. Определение метиловых эфиров жирных кислот (FAME) в средних дистиллятах методом инфракрасной спектроскопии»

Гидрокрекинг вакуумного газойля на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора

Авторы: кандидат химических наук А.В. Вутолкина, кандидат химических наук С.В. Кардашев, кандидат химических наук А.П. Глотов

Содержание

1. Введение
2. Теоретическая часть
 - 2.1 Общие сведения о процессе
 - 2.2 Технологические схемы процесса
 - 2.3 Основные технологические параметры процесса
 - 2.4 Катализаторы гидрокрекинга
 - 2.5 Основные реакции, протекающие в ходе гидрокрекинга углеводородного сырья.
 - 2.6 Анализ продуктов
 - 2.6.1 Метод имитированной дистилляции
 - 2.6.2 Рентгенофлуоресцентный анализ (определение содержания сернистых соединений)
3. Экспериментальная часть
 - 3.1 Оборудование и материалы
 - 3.1.1 Сырье
 - 3.1.2 Катализатор
 - 3.1.3 Схема установки
 - 3.1.4 Анализ фракционного состава жидких продуктов реакции
 - 3.1.5 Анализ жидких продуктов на содержание сернистых соединений
 - 3.2 Методика каталитических экспериментов
 - 3.3 Форма представления отчета
4. Контрольные вопросы
5. Литература

1. Введение

Задача посвящена оценке свойств катализаторов гидрокрекинга на установке проточного типа с закрепленным слоем катализатора. Для этого при температуре 360-400 °С и давлении водорода 5-6 МПа через стационарный слой катализатора со скоростью 0,1-0,3 мл/мин. пропускается стандартное сырье (вакуумный газойль с температурами выкипания 198-570 °С и содержанием серы 1,8% масс.). Мерой активности катализатора служит конверсия сырья (выход жидких продуктов с температурами выкипания до 180-200 °С (бензиновая фракция) и до 300-350 °С (дизельная фракция)), а также содержание сернистых соединений в жидких продуктах. Указанный метод позволяет в лабораторных условиях однозначно проводить сравнение гидрирующей и обессеривающей активности катализаторов.

Методическая разработка содержит теоретические основы метода имитированной дистилляции, применяемого для анализа фракционного состава сырья и продуктов, и рентгенофлуоресцентного анализа, используемого для определения содержания сернистых соединений.

В пособии даны подробные методические указания к задаче спецпрактикума, направленные на формирование у обучающихся навыков работы на установке проточного типа с закрепленным слоем катализатора, необходимых для оценки его активности в лабораторных условиях, освоение методов характеристики сырья и продуктов (газо-жидкостная хроматография, рентгенофлуоресцентный анализ).

Для контроля степени понимания и усвоения материала в методической разработке предусмотрены контрольные вопросы и задания.

2. Теоретическая часть

2.1 Общие сведения о процессе

Увеличение потребности в высококачественном топливе в условиях роста доли тяжелых высокосернистых нефтей в общей структуре добываемого и перерабатываемого нефтяного сырья ставит серьезные экономические и технологические задачи перед современной нефтеперерабатывающей промышленностью. В связи с этим, в последнее время роль гидрокаталитических процессов существенно возросла.

Среди всех существующих процессов, позволяющих наряду с углублением нефтепереработки получать качественные компоненты топлив, особое место занимает процесс гидрокрекинга, направленный на переработку углеводородного сырья (вакуумный газойль, дизельная фракция) в высококачественные бензины и низкодзастывающие дизельные топлива с низким содержанием серы.

Гидрокрекинг – каталитический процесс переработки тяжелого нефтяного сырья (нефтяных дистиллятов и остатков) при температуре и высоком парциальном давлении водорода на полифункциональных катализаторах, обладающих гидрирующими и кислотными свойствами, в светлые нефтепродукты.

Основным назначением процесса является увеличение содержания легких фракций (снижение коксуемости по Конрадсону), снижение содержания гетероатомных и ароматических соединений, повышение плотности и снижение вязкости нефтепродуктов.

Гидрокрекинг является одним из наиболее гибких процессов нефтеперерабатывающей промышленности. В зависимости от параметров и технологических схем он может быть направлен на производство углеводородных газов, гидроочищенных бензиновых фракций, товарных керосинов, дизельных топлив и масел.

В настоящее время в промышленности реализованы следующие процессы гидрокрекинга: AXENS hydrocracking techn (Франция), Isocracking, МРНС (Shevron Lummus Global LLC США), Topsoe's hydrocracking process (Дания), Shell Hydrocracking process (Великобритания-Голландия), Ну Cycle Unicracking - UOP LLC (США).

В России до последнего времени процесс гидрокрекинга практически не использовался. Гидрокрекинг дистиллятов был представлен импортной установкой мощностью 1 млн т в год, действующей на «Уфанефтехиме». С 1987 г. эта установка переведена на работу по двухстадийной технологии, разработанной во ВНИИ НП, с использованием отечественных катализаторов НМГ-90 и ГК-8. В 2000-х годах введены мощности на заводах в Перми (2004), Рязани (2005), Ярославле (2005) и Уфе (2005), на ряде заводов установки гидроочистки реконструированы под процесс лёгкого гидрокрекинга. Ведется строительство установки в ОАО «Киришинефтеоргсинтез». Уже началось строительство установки гидрокрекинга в ОАО «Саратовский НПЗ». Планируется – на заводах ОАО «Роснефть» («Комсомольский НПЗ», АНХК, «Туапсинский НПЗ»). Всего в ближайшие годы планируется построить 9 установок.

2.2 Технологические схемы процесса

Сырье – вакуумные газойли, мазуты, гудрон.

Гидрокрекинг характеризуется разнообразием типов и технологических схем:

- 1) По типу сырья:
 - a. Дистиллатный
 - b. Остаточный
- 2) По технологической схеме:
 - a. Процессы со стационарным слоем катализатора
 - Одноступенчатый (без промежуточной ректификации продуктов). Может быть одностадийный и многостадийный.
 - Двухступенчатый (с промежуточной ректификацией продуктов)
 - b. Процессы с «кипящим» слоем катализатора
 - c. Процессы с псевдооживленным слоем катализатора.

- 3) По давлению:
 - a. Легкий (5-10 МПа)
 - b. Обычный (до 30 МПа)
- 4) По сырью и целевым продуктам:
 - a. Гидрокрекинг бензиновых фракций для получения легких парафинов
 - b. Селективный гидрокрекинг бензинов для повышения октанового числа
 - c. Селективный гидрокрекинг реактивных и дизельных топлив для понижения температуры застывания
 - d. Гидрокрекинг прямогонных керосиновых фракций и газойля каталитического крекинга для снижения содержания ароматики
 - e. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля с целью подготовки сырья каталитического крекинга
 - f. Гидрокрекинг вакуумных дистиллатов с целью получения моторных топлив и базовых масел
 - g. Гидрокрекинг нефтяных остатков, получение моторных топлив, масел, малосернистых котельных топлив и сырья для каталитического крекинга.

На рис. 1 представлена схема установки двухступенчатого процесса гидрокрекинга.

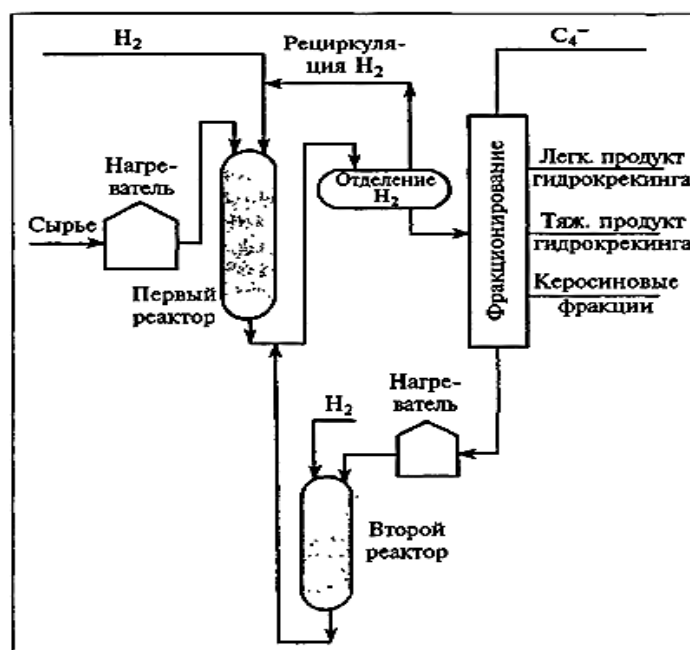


Рис. 1. Схема установки для двухступенчатого гидрокрекинга

На первой стадии процесса сырье смешивается с водородом, нагретым до 290-400 °С (давление 8-14 МПа), и направляется в реактор. По мере прохождения через слой катализатора примерно 40-50% сырья подвергается крекингу с образованием продуктов с температурами кипения 40-200 °С, что соответствует бензиновой фракции. На выходе из реактора углеводородная смесь охлаждается, сжижается и пропускается через сепаратор для отделения водорода. Водородсодержащий газ вновь смешивается с сырьем и направляется в рецикл, а жидкость подвергается перегонке. Продукты, полученные в первом реакторе, попадают в ректификационную колонну, где происходит их разделение, и в зависимости от назначения процесса (получение компонентов бензина, керосина или дизеля), отделяется их часть. Остаток от перегонки снова смешивается с водородсодержащим газом во втором реакторе. Ввиду того, что сырье уже подвергалось гидрированию, крекингу и риформингу в первом реакторе, процесс во втором реакторе идет в более жестком режиме (более высокие температура и давление). Как и на первой стадии процесса, продукты, выходящие из второго реактора, отделяются от водорода и направляются на фракционирование.

В промышленной практике применяются следующие варианты процесса гидрокрекинга:

- гидрокрекинг бензиновых фракций с целью получения легкокипящего высокооктанового компонента товарных бензинов (изокомпонента), изобутана и изопентана -сырья для нефтехимии;
- гидрокрекинг средних дистиллятов (прямогонных и вторичного происхождения), кипящих в пределах 200 - 350 °С, с целью получения бензинов и реактивных топлив;
- гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью получения моторных топлив (бензинов, реактивных и дизельных топлив);
- легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей с целью облагораживания сырья каталитического крекинга;
- гидрокрекинг нефтяных остатков с целью получения моторных топлив, смазочных масел и малосернистых котельных топлив;
- селективный гидрокрекинг бензинов с целью повышения октанового числа, реактивных топлив с целью снижения температуры кристаллизации, дизельных топлив и масел с целью снижения их температуры застывания.

Первая установка гидрокрекинга небольшой мощности была введена в эксплуатацию в 1959 г. компанией Standart Oil Company of California. Наиболее широко процесс гидрокрекинга в настоящее время применяется для переработки вакуумных газойлей и нефтяных остатков с целью повышения глубины переработки нефти, а также для подготовки сырья каталитического крекинга. Наибольшее развитие процессы гидрокрекинга получили в США, где его мощности по состоянию на 01.01.2002 составляли 74,8 млн т/год (9,3 % от объема первичной переработки нефти). В России суммарная мощность установок гидрокрекинга составляет всего 0,4 % от объема первичной переработки нефти.

2.3 Основные технологические параметры процесса

Качество сырья. В качестве сырья гидрокрекинга используются атмосферные и вакуумные газойли, утяжеленные вакуумные газойли с концом кипения до 600 °С и реже нефтяные остатки. Условия процесса во многом зависят от пределов выкипания и химического состава сырья, содержания в нем ароматических углеводородов, соединений серы и азота, металлоорганических соединений, смол и асфальтенов. Содержание этих нежелательных компонентов в сырье предопределяет также и схему его переработки. Чем выше средняя температура кипения сырья и выше его плотность, тем больше в нем содержится компонентов, дезактивирующих катализатор и неблагоприятно воздействующих на процесс. Для тяжелого сырья с высоким содержанием ароматических углеводородов, особенно полициклических, целесообразно применять катализаторы с повышенной гидрирующей активностью, более высокое давление и двухступенчатую схему гидрокрекинга. Гидрокрекинг сырья с высоким содержанием азота также желательно проводить при высоком давлении (10 - 15 МПа), в две ступени с применением на первой ступени гидрирующего катализатора, а на второй - цеолитсодержащего, менее чувствительного к отравлению азотистыми соединениями.

Сырье с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, способствующих закоксуыванию катализатора, и металлов, дезактивирующих катализатор, рекомендуется подвергать предварительному гидрогенизационному облагораживанию.

Температура. Выбор температуры определяется, главным образом, назначением процесса (целевого продукта), качества исходного сырья (вязкость, содержание ароматических и гетероатомных соединений), активности катализатора.

Повышение температуры в большей степени ускоряет реакции распада, идущие с наибольшей энергией активации. В этом случае в продуктах гидрокрекинга увеличивается содержание легкокипящих фракций, изменяется и химический состав продуктов - увеличивается содержание парафинов и снижается содержание циклопарафинов, уменьшается соотношение изопарафины:н-парафины. В зависимости

от активности катализатора, свойств сырья и ассортимента получаемых продуктов температура гидрокрекинга может меняться в довольно широких пределах (330–450 °С). Предпочтительнее проводить процесс при низких температурах, так как при этом повышается селективность процесса и увеличивается продолжительность цикла реакции при работе установки. При более низких температурах (360–380 °С) реакции крекинга протекают с меньшей скоростью, что приводит к росту селективности процесса по среднестиллятным фракциям и снижению выхода газообразных продуктов. Для дистиллятного сырья рекомендуемая температура не превышает 420 °С. Гидрокрекинг остаточного сырья проводят при более высоких температурах (400 - 450 °С). Считается, что остаточное сырье сначала подвергается термическому крекингу, а затем образовавшиеся осколки гидрируются на катализаторах с пониженной кислотной активностью.

Следует принимать во внимание, что проведение процесса при высоких температурах, особенно при переработке тяжелого углеводородного сырья, может приводить к чрезмерному коксованию катализатора и его дезактивации. В этом случае целесообразно проводить гидрокрекинг при более высоком парциальном давлении водородсодержащего газа, что обеспечит регенерацию активных центров катализатора и позволит значительно увеличить срок его службы.

Давление. Как и в случае температуры, давление водорода в системе определяется качеством сырья и активностью катализатора. Большинство промышленных установок гидрокрекинга работают под давлением 15–17 МПа. Гидрокрекинг прямогонных легких газойлей можно проводить при относительно низких давлениях – около 7 МПа (легкий гидрокрекинг). Для переработки нефтяных остатков с использованием относительно дорогостоящих катализаторов применяют давление порядка 30 МПа (тяжелый гидрокрекинг).

От применяемого давления зависит продолжительность реакционного цикла установки. Повышение давления предотвращает образование кокса на поверхности катализатора, а также препятствует отравлению кислотных активных центров катализатора азотистыми соединениями. При давлениях 5 - 15 МПа коксообразование и падение активности катализаторов происходят довольно медленно, а при давлении 30 МПа и выше коксообразование практически прекращается. Таким образом, повышение общего давления позволяет увеличить глубину гидроочистки, уменьшить коксообразование и продлить срок службы катализатора.

Дистиллятное сырье подвергают гидрокрекингу при давлении 3 - 15 МПа, остаточное - при 15 - 20 МПа. Более высокое давление при гидрокрекинге остаточного сырья необходимо для повышения глубины гидрирования полициклических ароматических углеводородов, поскольку константа равновесия их гидрирования уменьшается с ростом числа ароматических колец. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля с целью получения дизельного топлива и малосернистого сырья для каталитического крекинга проводят под давлением 5 - 7 МПа.

С ростом давления повышается качество продуктов, получаемых при гидрокрекинге вакуумного газойля, снижается в них содержание серы и азота, повышается высота некопящего пламени реактивного топлива, уменьшается коксуемость остатка, кипящего выше 350 °С.

Объемная скорость подачи сырья. Объемная скорость подачи сырья – отношение объема сырья, подаваемого в реактор, к объему катализатора в единицу времени.

Объемная скорость в процессах гидрокрекинга изменяется в пределах 0,3–1 ч⁻¹. Данный параметр определяет время контакта сырья и катализатора и зависит от качества сырья, активности используемого катализатора, температуры и давления процесса. Так, при гидрокрекинге в диапазоне температур 360–400 °С объемная скорость подачи сырья обычно невысока и составляет 0,2–0,5 ч⁻¹. При проведении процесса в режиме легкого гидрокрекинга она достигает 1,0 ч⁻¹. С ростом объемной скорости при прочих равных

условиях снижается глубина гидрокрекинга исходного сырья, уменьшается степень гидрирования ароматических углеводородов и смол.

Кратность циркуляции водородсодержащего газа (ВСГ) – отношение объемов ВСГ и сырья, подаваемых в реактор (нм³/м³ сырья). В зависимости от назначения процесса кратность циркуляции ВСГ варьируется в диапазоне 500-2000 м³/м³.

$$M = 4,46 * 10^{-4} * K * u_{H_2} * M_{cp} / \rho_c$$

где M – молярное отношение водород:сырье; K – кратность циркуляции ВСГ нм³/м³ сырья; u_{H2} – концентрация водорода в ВСГ, %об.; M_{cp} – средняя молярная масса сырья; ρ_c – плотность сырья, кг/м³.

Кратность циркуляции ВСГ оказывает существенное влияние на процесс, так как этот параметр определяет парциальное давление водорода в системе. Повышение парциального давления водорода за счет увеличения кратности циркуляции ВСГ способствует более интенсивному протеканию реакций гидрирования олефинов, ароматических углеводородов и гетероорганических соединений серы, азота и кислорода, содержащихся в сырье. При этом интенсифицируются реакции гидрокрекинга и подавляются реакции коксообразования.

Чем тяжелее сырье и выше глубина процесса, тем выше должна быть кратность циркуляции ВСГ при гидрокрекинге. Легкий гидрокрекинг вакуумного газойля проводят с кратностью циркуляции ВСГ 500 - 1200 нм³/м³, глубокий гидрокрекинг - 1000 - 2000 нм³/м³. Чем выше кратность циркуляции водородсодержащего газа, тем выше эксплуатационные затраты.

2.4 Катализаторы гидрокрекинга

Большинство работ в области разработки катализаторов направлены на поиск оптимального состава, подбор носителя с определенной системой пор и каналов. Широкий ассортимент катализаторов гидрокрекинга, обладающих примерно однокровым химическим составом, обусловлен разнообразием технологических схем и назначений процесса.

Катализатор	Дизельное топливо	Реактивное топливо	Бензиновая фракция
Цеолиты, драгоценные металлы			
Цеолиты			
Щелочные металлы			
Аморфные щелочные металлы			

Катализаторы гидрокрекинга представляют собой бифункциональные системы, обеспечивающие протекание как гомолитических, так и гетеролитических реакций. Традиционно в состав катализаторов гидрокрекинга входит носитель, обладающий кислотными свойствами (оксид алюминия, алюмосиликаты, цеолиты), и гидродегидрирующий компонент (сульфиды металлов VIII группы: Ni, Co, Mo, W), а активность и селективность катализатора определяется соотношением и силой активных центров этих двух типов.

Компонент	Назначение
Кислотный носитель (оксиды алюминия, кремния, циркония, титана, цеолиты, алюмосиликаты, цирконийсиликаты)	Придает катализаторам дополнительные расщепляющие (крекирующие) и изомеризирующие свойства, позволяет снизить содержание активных центров, увеличивает стойкость катализатора по отношению к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений. Текстурированные характеристики носителя определяют пористость, площадь поверхности, активность и селективность катализатора. Выполняет функции связующего.

Дегидро-гидрирующий компонент (металлы VI и VII групп (в виде оксидов и сульфидов): молибден, никель, кобальт, ванадий, платина, палладий, рений)	Отвечает за протекание реакций гидрирования и гидродесульфурзации.
---	--

Основным недостатком катализаторов с нанесенными металлами является их высокая чувствительность к воздействию каталитических ядов, поэтому они применяются на второй ступени процесса после предварительной подготовки сырья.

В составе большинства промысленных катализаторов гидрокрекинга в качестве носителя используются цеолиты: DHC-8, HC-39, DHC-32, HC-26, DHC-20 (Hy Cycle Unicracking - UOP LLC), S-753, S-703 (Shell Hydrocracking process), ICR-126, ICR-136, ICR-139, ICR-142, ICR-147, ICR-150, ICR-210, ICR-220 (Shevron Lummus Global LLC), ГКО-1, АНМЦ-1 (ВНИИ НП). Примеры катализаторов и их назначение представлены в Таблице 1.

Содержание цеолита в носителе определяется назначением процесса и составляет 30 -60 % при гидрокрекинге тяжелых нефтяных фракций с получением преимущественно бензина и 5 -20 % для получения среднестиллятных фракций.

Содержание активных компонентов в цеолитсодержащих катали-заторах составляет 20 -25 % для никельмолибденовых композиций и 20 - 40 % для никельвольфрамовых композиций.

Катализаторы на основе аморфных алюмосиликатов обеспечивают большую селективность по выходу среднестиллятных фракций и более высокую стабильность по выходу и качеству продуктов в течение всего цикла работы, чем цеолитсодержащие. Однако, на цеолитсодержащих катализаторах по сравнению с таковыми на аморфных носителях та же глубина превращения достигается при более низких температурах (на 20 - 30 °С) или почти в 2 раза меньшем объеме катализатора.

Таблица 1. Катализаторы гидрокрекинга.

Наименование катализатора, институт разработчик	Область применения	Краткая характеристика	Примечания
СГК-1 ВНИИ НП	Селективный гидрокрекинг n-парафиновых углеводородов.	Молибденосодержащий на цеолите со связующим, промотирован бором. Экструдаты диаметром 3-4 мм.	
ГКД-5Н ВНИИ НП	Селективный гидрокрекинг прямогонных бензиновых и дизельных фракций.	Содержит соединения никеля и молибдена на алюмоборцеолите. Экструдаты диаметром 2-3 мм.	В зависимости от используемого сырья позволяет получать высокооктановые бензины либо зимнее дизельное топливо.
ГКМ-21М ВНИИ НП	Гидрокрекинг тяжелого сырья с получением основы изоляционных масел.	Никельмолибденсодержащий на алюмосиликатном носителе. Экструдаты диаметром 2,0-4,0 мм.	Устойчиво работает в процессе гидрокрекинга тяжелого сернистого и азотосодержащего сырья.
КДМ-10 «Нефтекатализ »	Гидрооблагораживание нефтяных фракций.	Молибденосодержащий на цеолите со связующим, промотирован фосфорными соединениями. Экструдаты диаметром 3-4 мм.	Обеспечивает выпуск масел и топлив с температурой застывания не выше минус 480 °С.

Катализаторы гидрокрекинга выпускают в виде экструдатов или микросфер. Обычно никельмолибденовые, кобальтмолибденовые и никельвольфрамовые катализаторы гидрокрекинга поставляются в нестабильной оксидной форме, в которой катализатор теряет активность уже через несколько недель. Поэтому перед проведением процесса оксидная форма катализатора подвергается осернению для активации его центров. Сульфидирование катализатора проводят в интервале температур 150–350 °С и давлении 2–5 МПа в токе циркулирующего водородсодержащего газа, содержащего от 0,5 до 5,0 об. % сернистых соединений в пересчете на сероводород. В качестве осерняющего агента используются меркаптаны, дисульфиды, легкие S-содержащие нефтепродукты.

Одним из важнейших свойств катализаторов гидрокрекинга является возможность его регенерации. Период работы катализатора между регенерациями составляет 2-3 года. Регенерацию проводят с целью отжига отложившегося на катализаторе кокса. Для этого катализатор переводят в оксидную форму путем прокаливании в токе кислорода при температуре 550-600 °С, а затем вновь проводят процедуру сульфидирования.

2.5 Основные реакции, протекающие в ходе гидрокрекинга углеводородного сырья.

В процессе гидрокрекинга протекают реакции разрыва С-С связей с насыщением водородом, гидрогенолиз связей С-S, С-N, С-O, гидрирование ненасыщенных углеводородов (Таблица 2).

Таблица 2. Реакции с участием углеводородов, протекающие при гидрокрекинге

Исходные УВ	Реакции	Образующиеся УВ
Парафиновые	Изомеризация, разрыв цепи	Низкокипящие парафиновые УВ изостроения
Нафтеновые бициклические	Раскрытие кольца, изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны, низкокипящие парафиновые УВ изостроения
Нафтеновые моноциклические	Изомеризация, гидродеалкилирование	Циклопентаны, низкокипящие парафиновые УВ изостроения
Алкилароматические	Изомеризация, диспропорционирование, гидродеалкилирование, гидрирование	Алкилароматические УВ

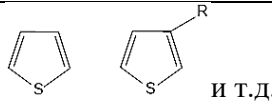
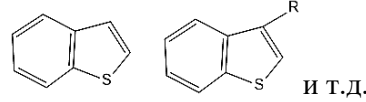
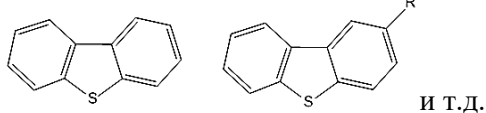
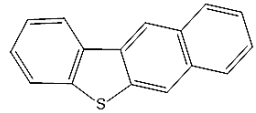
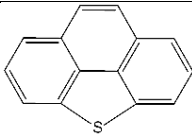
Гидрирование ароматических углеводородов протекает через последовательное насыщение ароматических колец, в ряде случаев сопровождающееся крекингом нафтеновых соединений и деалкилированием. Реакции ароматизации и поликонденсации до кокса, протекающие при каталитическом крекинге, в процессах гидрокрекинга, проводимых при высоком давлении водорода и пониженных температурах, сильно заторможены ввиду термодинамических ограничений и гидрирования коксогенов.

Превращения гетероароматических соединений в процессе гидрокрекинга

Гидрогенолиз сераорганических соединений

Сераорганические соединения содержатся почти во всех нефтях. Их содержание в расчете на общую серу колеблется от сотых долей процента до 5-7 %. Сернистые соединения представлены тиолами (меркаптанами), различными сульфидами и рядом тиофеновых производных (Таблица 3).

Таблица 3. Сернистые соединения нефти и средних прямогонных фракций

Группа	Строение
Тиолы (меркаптаны)	R-SH
Сульфиды	R-S-R'
Дисульфиды	R-S-S-R'
Тиофены	 и т.д.
Бензотиофены	 и т.д.
Дибензотиофены	 и т.д.
Бензонафтотиофены	 и т.д.
Бензо-[def]- и бензотиофены	 и т.д.

Распределение сернистых соединений по различным фракциям одной и той же нефти во многом зависит от ее природы и условий перегонки. Обычно содержание общей серы увеличивается от низших фракций к высшим. Основная часть сераорганических соединений скапливается в тяжелых фракциях и остатках (60 – 70 % от общего содержания в исходной нефти).

При гидрообессеривании наиболее реакционноспособными являются меркаптаны, сульфиды, дисульфиды. Наиболее трудно удаляемые в процессе гидроочистки соединения серы (так называемая «остаточная» сера), содержащиеся в нефтяных фракциях вторичного происхождения - легких газойлях замедленного коксования (ЛГК) и каталитического крекинга (ЛГКК), представлены, в основном, гетероцическими соединениями с ароматическими и нафтеновыми кольцами типа бензотиофена, дибензотиофена, а также его моно- и диалкилпроизводные с заместителями в 4,6-положениях, нафтотиофена. Отличие заключается лишь в распределении серосодержащих соединений по фракциям (рис. 2).

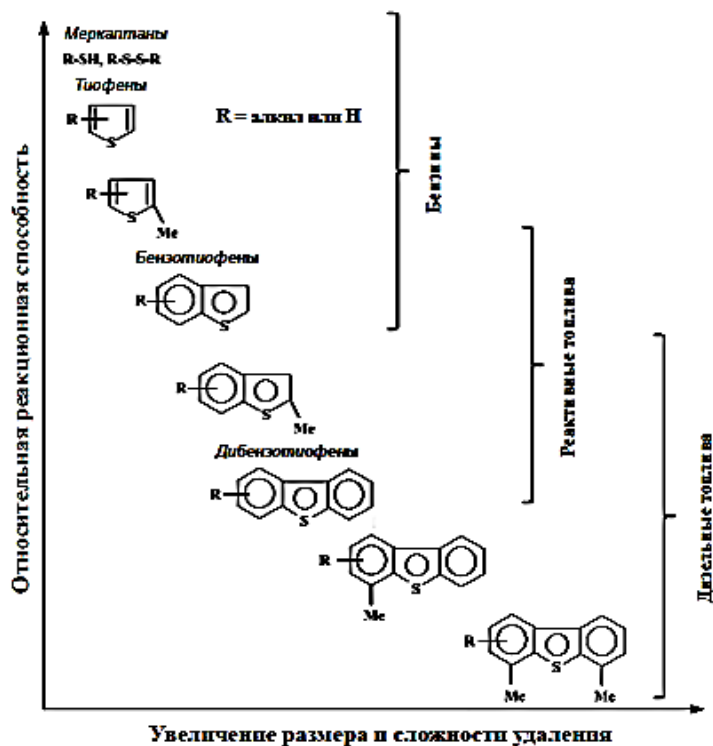
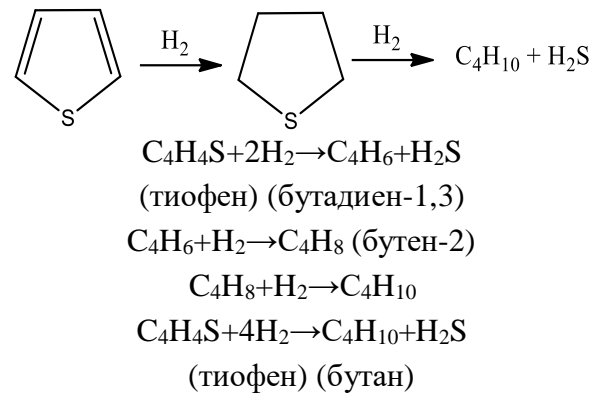
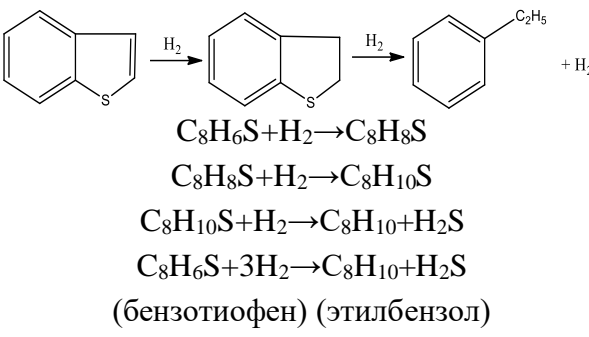
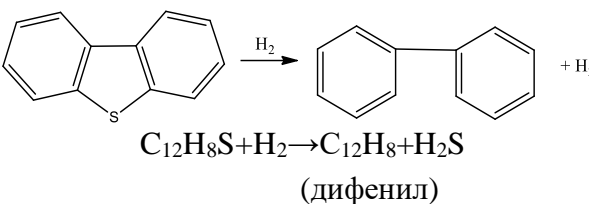


Рис. 2. Реакционная способность различных серосодержащих соединений нефтяных фракций в процессе гидродесульфуризации

При гидрогенолизе соединений ряда тиофена с увеличением молекулярной массы вещества (с увеличением числа бензольных колец в молекуле, числа алкильных заместителей), уменьшается способность к гидрированию данного соединения. Например, гидрирование тиофена протекает с энергией Гиббса $-52,47$ кДж/моль, в то время как данное значение для гидрирования бензотиофена $-17,96$ кДж/моль, т. е. в 2,5 раза меньше (Таблица 4).

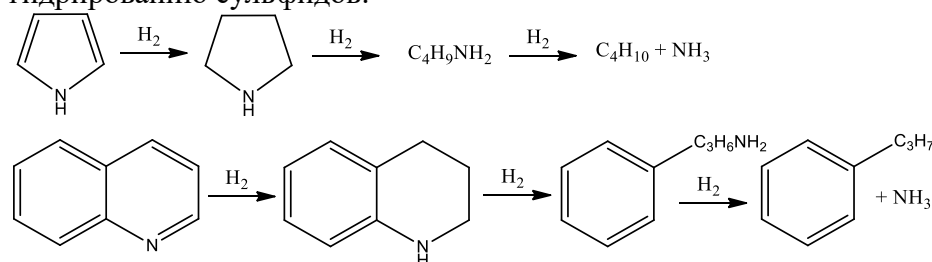
Таблица 4. Значения термодинамических параметров реакций гидрирования сернистых соединений (при 327 °C и 3 МПа)

Группа сернистых соединений	Реакция	ΔH° , кДж/моль	ΔG° , кДж/моль
Меркаптан	Гидрируется до сероводорода и соответствующего УВ $C_2H_5SH + H_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2S$	67,29	78,35
Сульфид	Гидрируется через образование меркаптана $C_4H_9SC_4H_9 + H_2 \rightarrow C_4H_9SH + C_4H_{10}$	65,77	81,04
	$C_4H_9SH + H_2 \rightarrow C_4H_{10} + H_2S$	67,74	77,06
	$C_4H_9SC_4H_9 + H_2 \rightarrow 2C_4H_{10} + H_2S$	133,51	158,10
Дисульфид	Гидрируется через образование меркаптана $C_3H_7SSC_3H_7 + H_2 \rightarrow 2C_3H_7SH$	36,78	53,30
	$C_3H_7SH + H_2 \rightarrow C_3H_8 + H_2S$	67,65	77,57
	$C_3H_7SSC_3H_7 + 3H_2 \rightarrow 2C_3H_8 + 2H_2S$	172,09	208,38

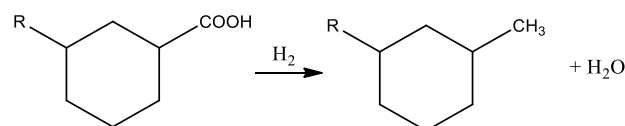
Тиофен		<p>78,56</p> <p>121,06</p> <p>111,04</p> <p>310,66</p>	<p>52,47</p> <p>62,89</p> <p>46,92</p> <p>162,29</p>
Бензотиофен		<p>78,97</p> <p>50,61</p> <p>72,00</p> <p>201,58</p>	<p>17,96</p> <p>13,21</p> <p>84,16</p> <p>115,33</p>
Дибензотиофен		<p>94,79</p>	<p>64,99</p>

Гидрогенолиз азоторганических соединений

Гидрирование производных пиррола и пирролидина протекает аналогично гидрированию сульфидов:



Гидрогенолиз кислородсодержащих соединений



2.6 Анализ продуктов

2.6.1 Метод имитированной дистилляции

Анализ фракционного состава жидких продуктов реакции осуществляется методом имитированной дистилляции. Имитированная дистилляция – это техника газохроматографического анализа, используемая для симуляции результатов разгонки нефти и других многокомпонентных углеводородных смесей в ректификационной колонне. К главным преимуществам данного метода стоит отнести его высокую точность, воспроизводимость результатов, универсальность (анализ нефтепродуктов (бензин, дизельное топливо, авиационный керосин, мазут) в широком диапазоне

температур), возможность определения очень малых концентраций различных компонентов в нефтепродуктах, что позволяет контролировать их качество на всех этапах производства и транспортировки, а также выявлять возможные нарушения технологии. Данный метод можно рассматривать как альтернативу дистилляции при атмосферном давлении при получении информации об истинном распределении по температурам кипения. Имитированная дистилляция является высокоточным экспресс-методом анализа нефтяных продуктов и требует значительно меньшего количества анализируемых веществ.

При газохроматографическом анализе методом имитированной дистилляции необходимо, чтобы обеспечивались следующие параметры:

Колонка		
Поток газа-носителя		10 мл/мин.
Температура колонки		
Изотерма 1	35°C	15°C/мин.
Изотерма 2	320°C	10 мин.
Испаритель		
Температура испарителя		320°C
Изотерма 1	40°C	15°C/мин.
Изотерма 2	320°C	
Детектор ПИД		
Расход водорода		25 мл/мин.
Расход воздуха		250 мл/мин.
Температура детектора		350°C

После ввода пробы в инжектор, группы углеводородов выводятся на хроматограмму в порядке возрастания их температур кипения (Рис. 3). Определение фракционного состава и распределение содержания углеводородов по температурам кипения происходит по калибровочной кривой (Рис. 5). Калибровочная кривая зависимости времени выхода углеводородов от температуры кипения строится по эталонной смеси углеводородов (смесь нормальных парафиновых углеводородов до C₄₄) с известными температурами кипения (Рис. 4).

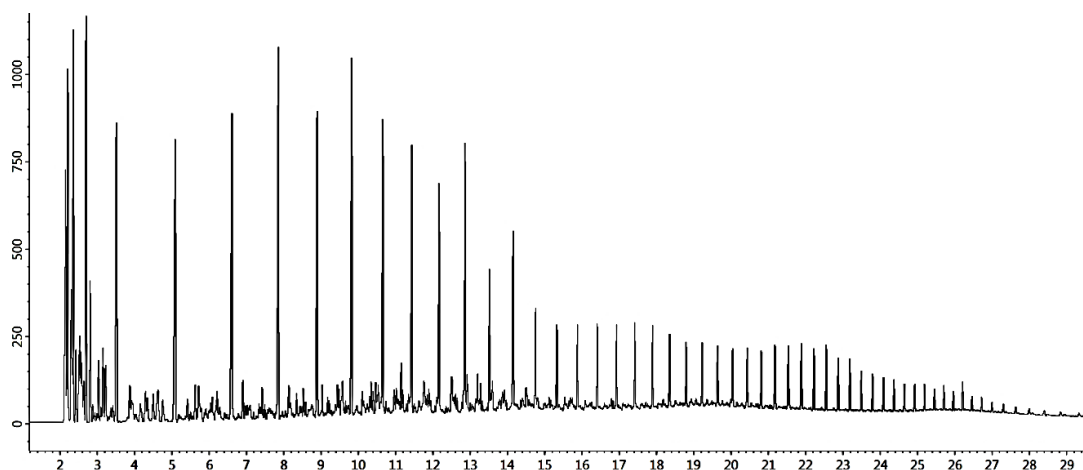


Рис. 3. Хроматограмма тяжелого нефтяного сырья.

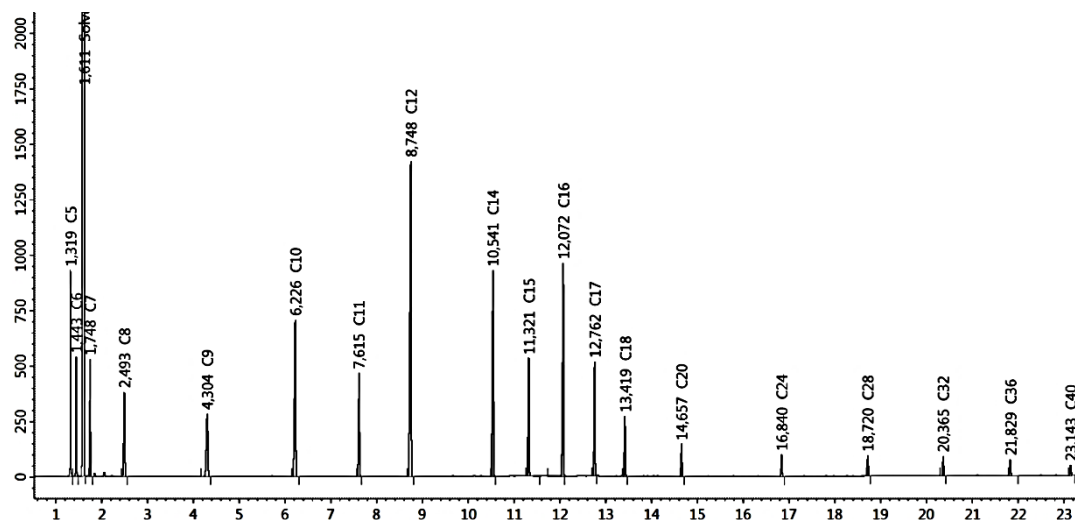


Рис. 4. Хроматограмма смеси углеводородов C5-C40.

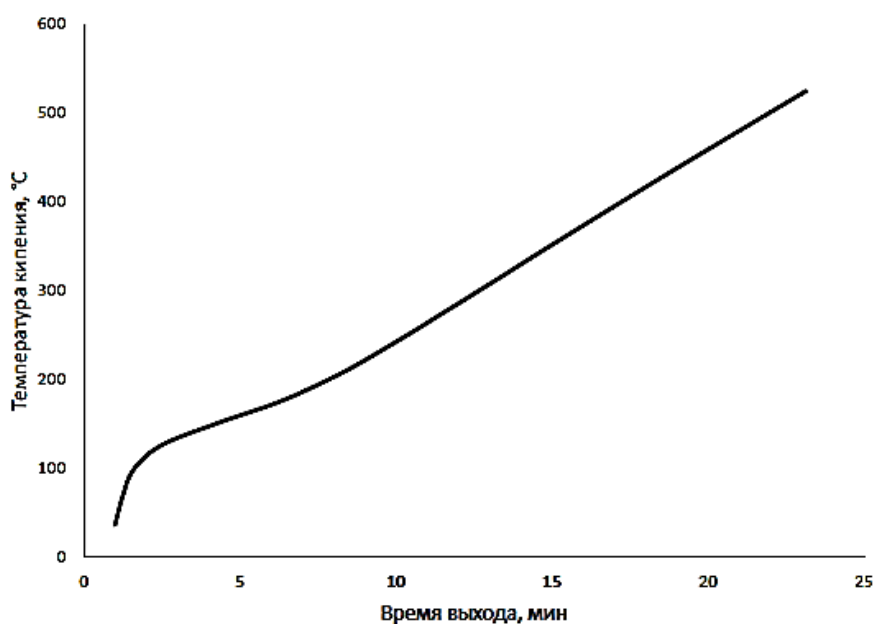


Рис. 5. Кривая зависимости времени выхода от температуры кипения (начальная температура колонки 35°C)

По данным хроматографического анализа строят кривые выкипания жидких продуктов (Рис. 6), позволяющие определить фракционный состав.

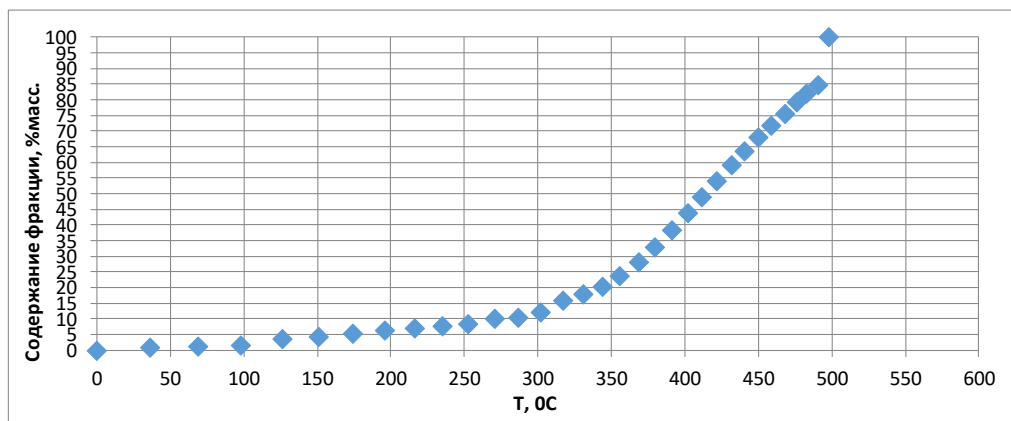


Рис. 6. Кривая зависимости содержания фракции в жидких продуктах от температуры (кривая выкипания жидких продуктов)

Кривые имитированной дистилляции хорошо совпадают с результатами определения фракционного состава методом перегонки при атмосферном и пониженном давлении.

Метод имитированной дистилляции по стандартизированной методике ASTM D2887 распространяется на нефтяные фракции с температурой кипения до 538°C и устанавливает метод построения кривой разгонки нефтяных фракций на основании газохроматографического анализа.

2.6.2 Рентгенофлуоресцентный анализ (определение содержания сернистых соединений)

Определение концентрации серы в продуктах реакции проводится с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора «Спектроскан S» [ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D4294-10, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.].

Принцип действия анализатора состоит в том, что анализируемая проба облучается маломощной рентгеновской трубкой. При этом с поверхности пробы исходит вторичное излучение, спектральный состав которого адекватно отражает элементный состав образца. С помощью пропорционального счетчика и селективного фильтра анализатор выделяет из вторичного излучения аналитическую линию серы и автоматически пересчитывает ее интенсивность в массовую долю серы в пробе.

3. Экспериментальная часть

3.1 Оборудование и материалы

Оценка свойств катализаторов гидрокрекинга проводится в реакторе проточного типа с неподвижным слоем катализатора. Для этого при температуре 360-400 °С и давлении водорода 5-6 МПа через стационарный слой катализатора пропускается со скоростью 0,1-0,3 мл/мин. (0,5-1,5 ч⁻¹) стандартное сырье (вакуумный газойль с температурами выкипания 350-570 °С). Мерой активности катализатора служит конверсия – выход жидких продуктов с температурами кипения до 180-200 °С (бензиновая фракция) и до 300-350 °С (дизельная фракция). Указанный метод позволяет в лабораторных условиях проводить сравнение активности катализаторов.

3.1.1 Сырье

В качестве сырья гидрокрекинга используется вакуумный газойль (гидроочищенный/негидроочищенный), характеристики которого представлены в Таблице 5.

Таблица 5. Характеристика сырья

Наименования показателя	Результаты испытаний	
	ВГ	нг/о ВГ
Содержание серы (% масс.)	0.18	1,86
Плотность при 20 °С (г/см ³)	0.889	0,910
Коксуемость по Конрадсону (% масс.)	0.05	0,16
Фракционный состав, перегоняется при температуре, °С:		
Начальная температура кипения (НК)	299	333
10%	353	380
50%	427	437
Конечная температура кипения (КК)	531	535
До 200 °С (% масс.)	0	0
До 350 °С (% масс.)	10	6

3.1.2 Катализатор

В данной задаче в качестве катализатора используется СГК-5, который предназначен для процесса селективного гидрокрекинга *n*-парафиновых углеводородов в нефтяных фракциях и гидродепарафинизации масляных фракций с целью получения низкозастывающих трансформаторных, гидравлических, минеральных масел и других низкозастывающих нефтепродуктов. Катализаторы СГК имеют трубчатую пористую структуру с размерами входных окон 0,5-0,55 нм. Катализатор СГК-5 обладает повышенными гидрирующими свойствами и может использоваться для одновременной гидродепарафинизации и гидроочистки вторичных масляных дистиллятов с целью получения низкозастывающих масел. Характеристики катализатора СГК-5 приведены в Таблице 6.

Таблица 6. Характеристики катализатора СГК-5

Наименование показателя	Значение показателя
1. Массовая доля компонентов (в пересчете на прокаленный при 550 °С), %:	
– триоксида молибдена, в пределах	10-12
– оксида никеля, в пределах	5-6
– оксида алюминия, не более	–
– оксида натрия, не более	0,2
2. Насыпная плотность, г/см ³ , не более	0,8-0,9
3. Диаметр гранул, мм, в пределах	2,5-3,5

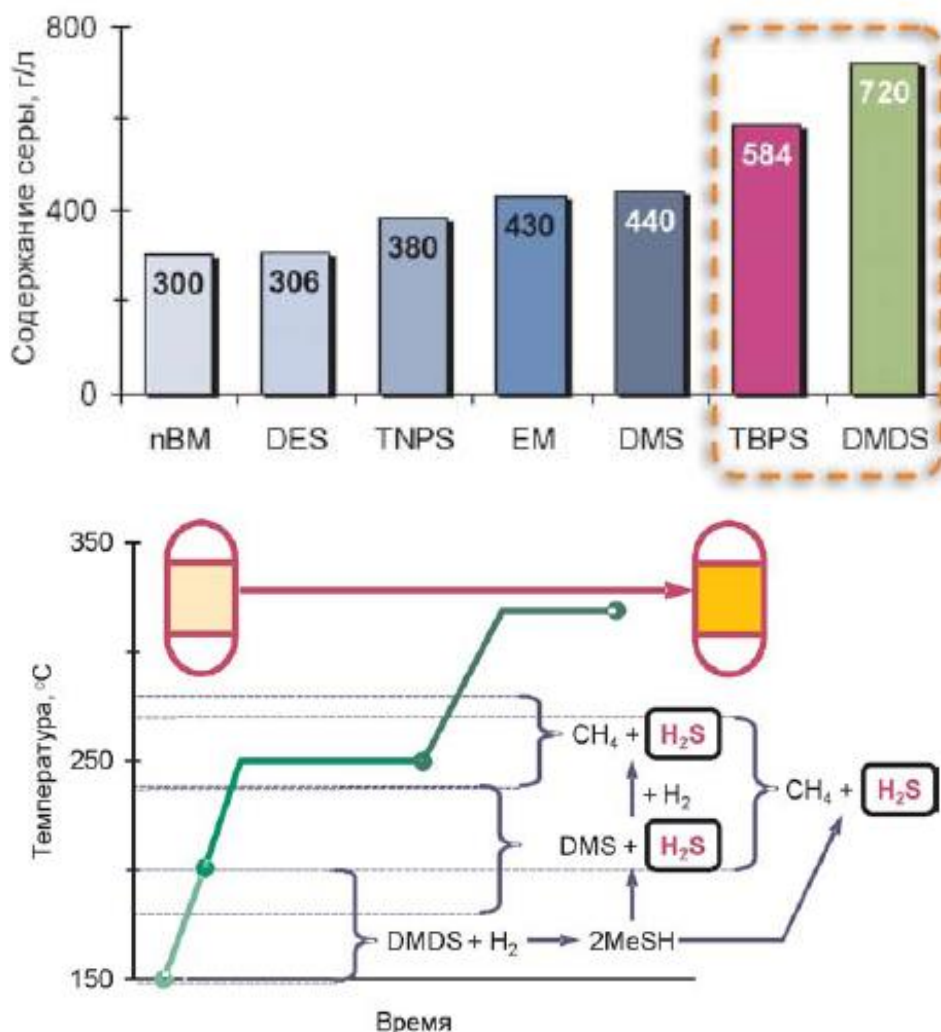
Катализатор предварительно подвергается осернению (газофазное или жидкофазное) с целью активации его центров. Газофазное сульфидирование проводят в токе H₂S/H₂. В качестве источника сероводорода при жидкофазном сульфидировании могут использоваться следующие осерняющие агенты:

Сульфидирующий агент	Молекулярная масса	Содержание серы, % масс.	Плотность, г/см ³	Давление насыщенных паров при 20°С, кПа (мм. рт. ст.)	Температура, °С		
					кипения	вспышки	самовоспламенения
DMDS (диметилдисульфид) CH ₃ -S ₂ -CH ₃	94,2	68	1,063	29,3 (21,98)	109,6	16	> 300
TBPS (ди-трет-бутилполисульфид) (CH ₃) ₃ -C-S _x -C(CH ₃) ₃	248*	54	1,082	< 0,01 (< 0,08)	170**	≈ 100	170**
DMS (диметилсульфид) CH ₃ -S-CH ₃	62,1	52	0,843	50,5 (378,78)	37	-34	206
EM (этилмеркаптан) C ₂ H ₅ -SH	35	52	0,830	53,5 (401,28)	35	-54	300
TNPS (ди-трет-нонилполисульфид) C ₉ H ₁₉ -S _x -C ₉ H ₁₉	414*	36	1,050	0,003 (0,02)	160**	120	160**
DES (диэтилсульфид) C ₂ H ₅ -S-C ₂ H ₅	90	36	0,837	6,0 (45,00)	92	-10	> 300
nBM (<i>n</i> -бутилмеркаптан) C ₄ H ₉ -SH	98	36	0,834	4,8 (36,00)	98	0	> 300

* Средняя молекулярная масса.

** Температура термического разложения.

Выбор осерняющего агента определяется содержанием в нем сероводорода, который образуется в ходе высокотемпературного разложения предшественника:

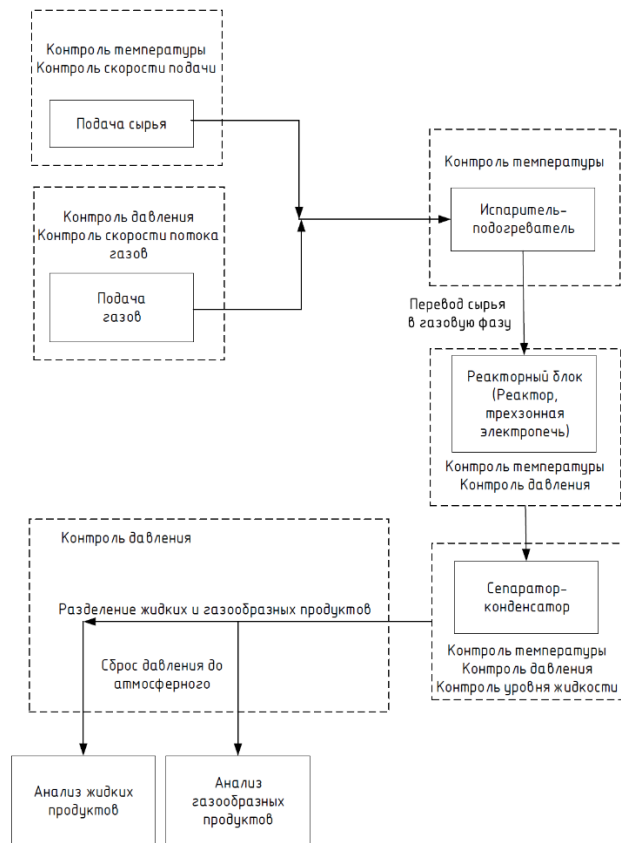
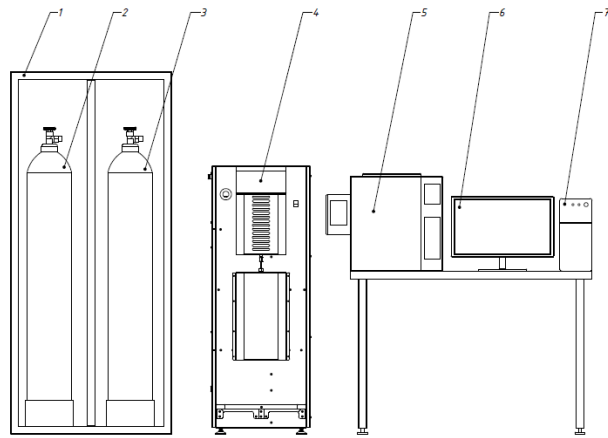


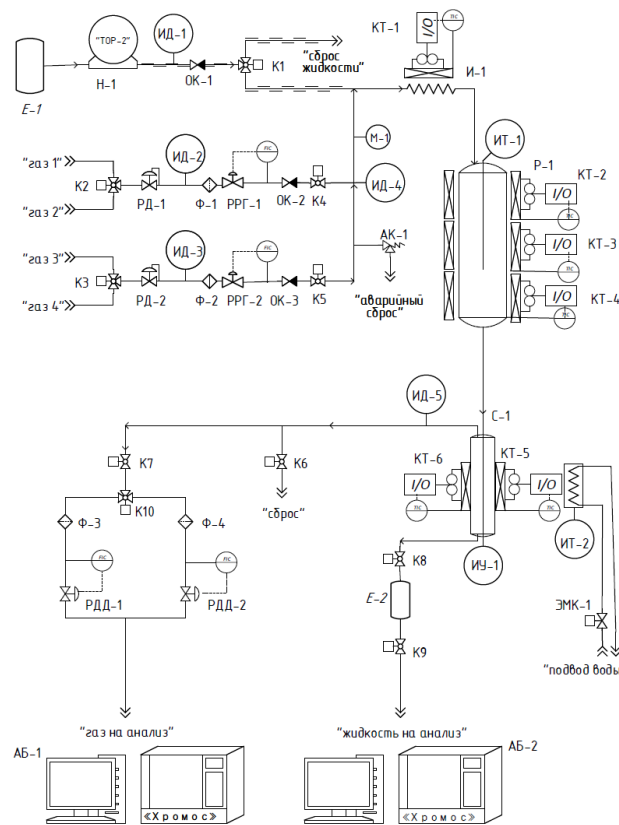
В данной работе активация катализатора проводится методом жидкофазного сульфидирования раствором диметилдисульфида (ДМДС) в додекане непосредственно перед проведением каталитических экспериментов. Содержание серы в растворе сульфидирующего агента составляло 1,5 масс.%.

Процедура сульфидирования предполагает сушку катализатора в токе водорода при температуре 140 °С (скорость нагрева 30 °С/ч) в течение 4 ч, смачивание катализатора раствором сульфидирующего агента (давление водорода 3 МПа) в течение 2 ч. Затем реактор нагревали до 240 °С со скоростью 25 °С/час и проводили осернение катализатора в течение 10 часов, после чего увеличивали температуру до 340°С со скоростью 20-25 °С/час и продолжали сульфидирование в течение еще 6 часов.

3.1.3 Схема установки

Схема установки представлена на Рис. 7. Установка состоит из поршневого насоса с подогреваемой головкой, стального реактора, помещенного в двухзонную трубчатую электропечь сопротивления с регулируемым нагревом. Реактор соединен с приемником для сбора жидких продуктов с отводом образующихся газов, а также линией подачи водорода и сырья в реактор. Контроль и регистрация давления в системе осуществляется с помощью манометров.





Обозначение	Наименование
H-1	Жидкостной насос подачи сырья шприцевого типа
OK-1-OK-3	Обратный клапан
Ф-1-Ф-4	Фильтр очистки газов
K-4-K-9	Двухходовой (запорный) шаровый кран с приводом
K-1-K-3	Трехходовой шаровый кран с приводом
AK-1	Аварийный клапан
PPГ-1, PPГ-2	Регулятор расхода газа
РДД-1, РДД-2	Регулятор давления «до себя»
РД-1, РД-2	Регулятор давления механический
ЭМК-1	Электромагнитный клапан
ИД1-ИД-5	Электронный датчик давления
ИТ-1	Измеритель температуры зоны реактора
ИТ-2	Измеритель температуры сепаратора
КТ-1	Контроллер температуры испарителя
КТ-2+КТ-4	Контроллер температуры реактора
КТ-5, КТ-6	Контроллер температуры сепаратора
ИУ-1	Измеритель уровня жидкости
P-1	Реактор
C-1	Сепаратор-конденсатор
I-1	Испаритель-подогреватель
M-1	Контрольный манометр
E-1	Сырьевая емкость
E-2	Емкость отбора жидких продуктов
AB-1	Аналитический блок анализа газов
AB-2	Аналитический блок анализа жидких продуктов

Рис. 7. Функциональная и принципиальная схема лабораторной установки гидрокрекинга

Температурный режим нагрева зоны реактора контролируется и регулируется с помощью высокоточного устройства. Скорость подачи сырья контролируется и регулируется с помощью соответствующих кнопок на панели управления поршневого насоса. Скорость потока водорода контролируется с помощью регулятора расхода газа.

3.1.4 Анализ фракционного состава жидких продуктов реакции

Оборудование: хроматограф КристаЛюкс 4000М с капиллярной колонкой SUPELCO Petrocol 2887, 5м*0,53 мм, 0,5 мкм Film. Условия хроматографирования: испаритель – 330 °С, детектор (ПИД) – 350 °С, расход воздуха 250 см³/мин, расход водорода 25 см³/мин, поток газа-носителя (He) – 10 мл/мин). Программа нагрева колонки:

Температура колонки, °С	Время, мин.	Скорость нагрева, °С/мин
35	2	15
310	10	0

3.1.5 Анализ жидких продуктов на содержание сернистых соединений

Определение концентрации серы в продуктах реакции проводится с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализатора «Спектроскан S» [ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D4294-10, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry.].

3.2 Методика каталитических экспериментов

1. Реактор тщательно очистить, в него загрузить отмеренную порцию катализатора (5,0 г). Для поддержания устойчивого температурного режима и равномерности распределения подаваемого сырья по объёму реактора его нижнюю и верхнюю части заполнить толченым кварцем ($\approx 2-3$ г).
2. В реактор вставить и герметично присоединить сырьевую трубку таким образом, чтобы нижний конец трубки находился на расстоянии не менее 10 мм над уровнем кварца. К нижней части реактора подсоединить капилляр для сбора жидких продуктов.
3. Реактор поместить в печь, снабженную термопарой. После загрузки реактора систему герметизировать, заполнить водородом, опрессовать.
4. Взвесить приёмник жидких продуктов реакции, после чего подсоединить его к капилляру через резиновую пробку, а затем соединить с системой сбора газа.
5. Включить подогрев головки поршневого насоса, обеспечивающий подогрев тяжелого углеводородного сырья до 60-70 °С перед подачей с целью уменьшения его вязкости и электрообогрев линии подачи тяжелого углеводородного сырья. По истечении некоторого времени, когда головка насоса и сырьевая линия прогреются, установить на терморегуляторе заданную температуру и включить нагрев печи.
6. По достижении внутри реактора температуры порядка 100-150 °С установить заданный расход водород-содержащего газа. Для этого открыть вентиль баллона с водородом (редуктор на баллоне должен быть выкручен), установить редуктором заданное давление и открыть кран подачи водорода. Контроль над давлением водорода в ходе процесса осуществляется с помощью манометров.
7. Установить заданную скорость подачи сырья в реактор.

Гидрокрекинг сырья проводят при температуре 360-420 °С и давлении водород-содержащего газа 5-6 МПа. Кратность циркуляции водород-содержащего газа 100-2500 м³/м³ сырья. Массовая скорость подачи сырья - 0,1-1,5 ч⁻¹. Жидкие продукты реакции собираются в приемник.

Сырьё претерпевает гидрокрекинг с образованием светлых гидроочищенных фракций и углеводородных газов. Паровая фаза светлых гидроочищенных фракций собирается в приемнике жидких продуктов, в котором предусмотрен отвод газов.

8. По окончании эксперимента отключить нагрев зоны реактора. Когда температура внутри реактора снизится до 150-200 °С, отключить подачу водород-содержащего газа в реактор. Дождаться, пока реактор охладится до 80-100 °С и отключить подачу сырья и обогрев головки насоса, после чего сбавить остаточное давление водород-содержащего газа и разгерметизировать систему.

9. Приемник с жидкими продуктами отсоединить и взвесить.

3.3 Форма представления отчета

1. Оформленная задача в лабораторном журнале: описать цели и задачи, основные термины и определения, методика проведения эксперимента, формулы для расчета.
2. Результаты анализа фракционного состава жидких продуктов, построенные кривые выкипания жидких продуктов (по данным, полученным методом имитированной дистилляции), результаты расчета содержания бензиновой и дизельной фракции в жидких продуктах.
3. Результаты анализа жидких продуктов на содержание в них сероорганических соединений (по данным, полученным методом рентгенофлуоресцентного анализа), результаты расчета содержания серы в жидких продуктах.
4. Выводы об эффективности процесса, основанные на оценке и анализе фракционного состава жидких продуктов и степени их обессеривания (в сравнении с показателями для сырья).

4. Контрольные вопросы:

1. Каково основное назначение процесса гидрокрекинга?
2. Опишите основные технологические схемы процесса. Приведите принципиальные технологические схемы установок с закрепленным слоем катализатора и с непрерывной регенерацией катализатора.
3. В каких случаях целесообразно использовать многоступенчатый вариант гидрокрекинга? Каково распределение градиента температуры по реакторам? Катализатор какого реактора при этом наиболее интенсивно закоксовывается?
4. Назовите основные технологические параметры процесса. Объясните влияние каждого параметра на состав продуктов гидрокрекинга.
5. Каков компонентный состав катализаторов гидрокрекинга? Какие требования к ним предъявляются? Какой компонент катализатора обеспечивает селективность гидрокрекинга?
6. Объясните, почему промышленные процессы гидрокрекинга с закреплённым слоем катализатора проводят при повышенном давлении?
7. Какова роль водорода в процессе гидрокрекинга?
8. Напишите основные химические реакции гидрогенолиза сера-, азот- и кислородсодержащих гетероорганических соединений нефтяного сырья. Как влияют температура и давление на равновесие этих реакций?
9. Каково распределение гетеропримесей в нефтяных фракциях?
10. Какие технологические трудности тормозят широкое распространение процессов гидрокрекинга остаточного сырья?
11. Проанализируйте различия между гидрокрекингом, каталитическим и термическим крекингом с точки зрения сырья и группового состава продуктов.
12. Как взаимодополняют друг друга гидрокрекинг и каталитический крекинг? Риформинг и гидрокрекинг?
13. Изобразите технологическую схему НПЗ, включив туда установку гидрокрекинга.
14. Объясните суть метода имитированной дистилляции. Назовите его основные преимущества.
15. Что представляют собой кривые выкипания? Какую информацию о продуктах гидрокрекинга можно получить с их использованием?

5. Литература

1. У.Д. Леффлер, Переработка нефти, Пер.с англ. — М.: ЗАО «Олимп—Бизнес», 2004. — 224 с: ил. — (Серия «Для профессионалов и неспециалистов».)
2. С.А. Ахметов, Технология глубокой переработки нефти и газа. Учебное пособие для вузов. Уфа: Гилем, 2002. — 672 с.
3. Магеррамов А.М., Ахмедова Р.А., Ахмедова Н.Ф. Нефтехимия и нефтепереработка. Учебник для высших учебных заведений. Баку: «Баку Университети», 2009 — 660 с.
4. Meyers R. A., Handbook of petroleum refining processes. McGraw-Hill, 2004. — 900 p.

5. Leffler W. L. Petroleum Refining in Nontechnical Language. PennWell, 2008. — 259 p.
6. Speight J. G., Ozum B. Petroleum Refining Processes. Taylor & Francis, 2001. — 728 p.
7. Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. В 2-х частях.
8. Гуревич И.Л. Технология переработки нефти и газа. В 2-х частях.
9. Ancheyta H., Speight G. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua
10. Speight J.G. The chemistry and technology of petroleum

Окислительное обессеривание углеводородных фракций пероксидом водорода

Авторы: доктор химических наук А.В. Акопян А.В., Н.В. Арзьева

Задача содержит теоретические сведения об окислении сероорганических соединений, лежащих в основе окислительного обессеривания углеводородного сырья, а также материалы и рекомендации для отработки методик каталитического пероксидного окислительного обессеривания нефтяных фракций. Цель работы - ознакомить студентов с методикой проведения окислительного обессеривания углеводородных фракций пероксидом водорода в присутствии гетерогенного катализатора, а также с современными методами анализа содержания общей серы в нефтяных фракциях.

Содержание

1. Теоретическая часть
 - 1.1 Адсорбционная очистка
 - 1.2 Экстракционные методы
 - 1.3 Биодесульфуризация
 - 1.4 Окислительные методы
2. Экспериментальная часть
 - 2.1 Оборудование и материалы
 - 2.2 Схема эксперимента
 - 2.3 Методика проведения эксперимента
 - 2.4 Анализ исходной фракции, реакционной смеси и продуктов реакции
3. Представление результатов
4. Контрольные вопросы
5. Литература

1. Теоретическая часть

Во многих странах наблюдается рост потребления энергоносителей, что влечет за собой все большие последствия для окружающей среды. В связи с этим растет необходимость выработки устойчивых моделей производства и технологий, что способствует созданию необходимых условий для устойчивого развития в будущем. Помимо этого, во многих странах существует природоохранное законодательство, которое регламентирует количество вредных выбросов в атмосферу от автомобильных двигателей и контролирует качество воздуха.

Удаление серы – важнейший аспект при получении экологических чистых моторных топлив и продуктов нефтехимии. Повышенное содержание сернистых соединений в топливе приводит к снижению его качества. При сгорании топлива образуется оксид серы (IV), который приводит к образованию кислотных дождей в атмосфере, что в свою очередь оказывает негативное воздействие на здоровье человека. Негативные аспекты содержания серосодержащих соединений в нефти заключаются в воздействии на процессы переработки нефти, в отравлении катализаторов, уменьшении износостойкости технологического оборудования. Помимо этого, сернистые соединения ухудшают качество получаемых продуктов из нефти, например, бензиновой и дизельной фракций. В связи с этим, в нефтеперерабатывающей и нефтехимической отрасли особое внимание уделяется качеству получаемых продуктов, а также количеству отходов при их использовании. В большинстве развитых стран в настоящее время содержание серы в моторных топливах не должно превышать 10 ppm. В России требования к моторным топливам устанавливаются Техническим регламентом Таможенного союза и с 2016 года установлено требование по содержанию серы не более 10 ppm. (таблица 1).

Таблица 1. Требования к характеристикам автомобильного бензина в соответствии с Техническим регламентом

Параметры	Единицы измерения	Значение параметра		
		класс 3	класс 4	класс 5
Массовая доля серы, не более	мг/кг	150	50	10
Объемная доля бензола, не более	%	1	1	1
Концентрация железа, не более	мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Концентрация марганца, не более	мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Концентрация свинца, не более	мг/дм ³	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Массовая доля кислорода, не более	%	2,7	2,7	2,7
Объемная доля углеводородов, не более:	ароматических	42	35	35
	олефиновых	18	18	18
Октановое число:	по исследовательскому методу, не менее	95	95	95
	по моторному методу, не менее	85	85	85

Немаловажным обстоятельством, влияющим на внедрение указанных показателей, является то, что большинство российских нефтей относится к высокосернистым, что негативно сказывается на их стоимости и качестве, а также существенным образом влияет на требования к технологиям их переработки в качественные топлива.

Наиболее распространенный в мире способ очистки углеводородных топлив от серы – гидроочистка – требует существенных энерго- и капиталовложений, которые являются недоступными для небольших нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), поэтому все большее внимание привлекают альтернативные безводородные способы сероочистки такие, как адсорбция, экстракция, окислительное обессеривание и биодесульфурзация.

1.1 Адсорбционная очистка

Адсорбционная очистка основана на селективном извлечении сернистых соединений твердыми поглотителями – адсорбентами – за счет разницы свойств гетероатомных соединений и углеводородных компонентов топлив. Преимуществами при использовании адсорбционной сероочистки являются отсутствие необходимости использования водорода и агрессивных окислителей. Обессеривание путем адсорбции протекает при температуре окружающей среды без использования высокого давления, что позволяет рассматривать адсорбционную сероочистку в качестве потенциального альтернативного метода обессеривания. Как правило, отработанный адсорбент регенерируют путем промывки полярными органическими растворителями или термическим разложением адсорбированных продуктов.

Эффективность адсорбционного обессеривания определяется в основном свойствами сорбента: его адсорбционной емкостью, селективностью по отношению к соединениям серы, долговечностью. Наиболее эффективные адсорбенты – оксиды переходных металлов, нанесенные на носители (активированный уголь, цеолиты, оксиды титана, алюминия и кремния). Главный недостаток использования метода

адсорбции для обессеривания реальных топлив – наличие в нефтяных фракциях полиароматических углеводородов (ПАУ), которые заполняют поры адсорбента, уменьшая его емкость и снижая степень обессеривания.

1.2 Экстракционные методы

Экстракционная сероочистка основана на том, что соединения серы обладают большей растворимостью, чем углеводороды, в соответствующих полярных растворителях. Общая схема процесса экстракции представлена на рисунке 1. В смесительном резервуаре соединения серы переходят из нефти в растворитель из-за их более высокой растворимости в растворителе по сравнению с нефтью. Затем смесь – растворитель/топливо – подается в сепаратор, в котором углеводороды отделяют от растворителя. Обессеренный поток углеводородов используется либо в качестве компонента для смешивания, либо в качестве сырья для дальнейшей переработки. Растворитель очищают от сернистых соединений и возвращают в систему.

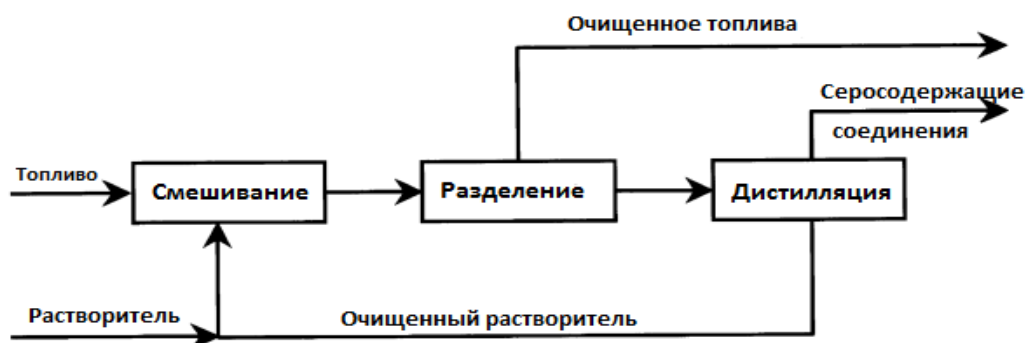


Рис.1. Общая схема процесса экстракции топлив

Преимуществами данного способа сероочистки являются низкая температура и отсутствие давления при проведении процесса, а сам метод экстракционной очистки не изменяет химическую структуру компонентов нефтей. Чтобы повысить эффективность процесса экстракции, экстрагент должен удовлетворять ряду требований: плохо смешиваться с углеводородными компонентами нефтяных фракций, большинство соединений серы должны быть хорошо растворимы в данном экстрагенте; экстрагент должен иметь температуру кипения отличную от температуры кипения серосодержащих соединений; вязкости топлива и экстрагента должны быть низкими, чтобы улучшить смешивание и экстракцию; растворитель должен быть недорогим, чтобы обеспечить экономическую целесообразность процесса. В качестве экстрагентов обычно используют: N,N-диметилформамид (ДМФА), ацетонитрил, ацетон, этанол, полиэтиленгликоли и некоторые другие азотсодержащие растворители.

Методом экстракции можно снизить содержание серы на 50 – 90% в зависимости от количества экстракционных циклов. Эффективность экстракционного обессеривания в основном ограничивается растворимостью органических соединений серы в растворителе. Растворимость может быть повышена за счет выбора соответствующего растворителя с учетом природы соединений серы, которые нужно удалить. Ключевым недостатком данного метода является относительная низкая селективность извлечения серосодержащих соединений, что ведет к большим потерям углеводородных компонентов.

1.3 Биодесульфуризация

Метод биодесульфуризации основан на использовании в качестве обессеривающего агента микроорганизмов, которые способны перерабатывать сероорганические соединения, но использование метода для биодесульфуризации нефтепродуктов ограничено количеством видов микроорганизмов, которые способны перерабатывать ароматические или алифатические соединения серы.

1.4 Окислительные методы

Особый интерес среди альтернативных методов обессеривания получил процесс безводородного окислительного обессеривания, который предполагает двухэтапную очистку: сначала серосодержащие соединения окисляют до соответствующих сульфоксидов и сульфонов, а затем следует экстракция или адсорбция продуктов реакции. Главное преимущество такого метода заключается в относительно мягких условиях проведения реакции, отсутствии водорода, а также проведении реакции при атмосферном давлении и невысоких температурах. Метод окислительного обессеривания основан на окислении серосодержащих групп в молекулах сероорганических соединений с последующим их удалением из нефтепродуктов.

Данный метод является перспективным в связи с возможностью извлечения образующихся при окислении сероорганических соединений сульфоксидов и сульфонов и их дальнейшем применении. Так как сероорганические соединения, присутствующие в нефтях, обладают большей активностью в реакциях окисления, чем углеводородные компоненты, появляется возможность их извлечения в виде продуктов окисления. Окисление серосодержащих компонентов топлив проводят с использованием таких окислителей как органические пероксиды, надкислоты, пероксид водорода, оксиды азота, озон, кислород и т.д., однако при выборе окислителя важно учитывать образующиеся побочные продукты процесса (таблица 2).

Таблица 2. Доступные промышленные окислители

Окислитель	Доля активного кислорода (% w/w)	Побочный продукт
H ₂ O ₂	47.1	H ₂ O
<i>t</i> -BuOOH	17.8	<i>t</i> -BuOH
HNO ₃	25.0	NO _x , N ₂ O, N ₂
N ₂ O	36.4	N ₂
NaClO	21.6	NaCl
NaClO ₂	35.6	NaCl
NaBrO	13.4	NaBr
“KHSO ₅ ”*	10.5	KHSO ₄
NaIO ₄	29.9**	NaI
PhIO	7.3	PhI

*Стабилизированное соединение, продается как «тройная соль»: 2 KHSO₅·*KSO₄·K₂SO₄

**Предполагается, что в реакции окисления участвуют все четыре атома кислорода

Общая реакция окисления серосодержащих соединений приведена на примере дибензотиофена:

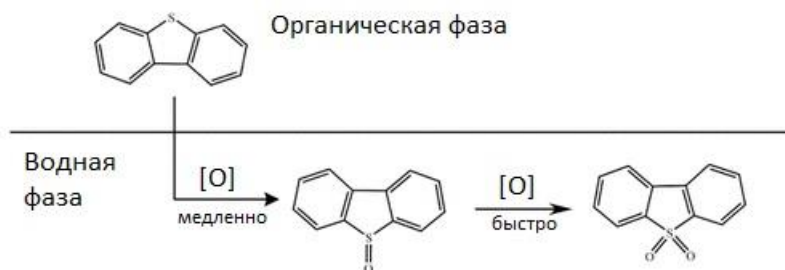


Рис. 2. Схема окисления серосодержащих компонентов топлив.

Продукты окисления могут быть извлечены из нефтяных фракций методами адсорбции или экстракции за счет их большей полярности.

В настоящей работе предполагается проведение окислительного обессеривания образца углеводородной фракции пероксидом водорода с последующим извлечением продуктов окисления методом экстракции и анализом содержания остаточной серы в очищенном сырье. В качестве углеводородной фракции используются прямогонная

бензиновая, керосиновая либо дизельная фракции. В качестве экстрагента используются полярные органические растворители.

2. Экспериментальная часть

2.1 Оборудование и материалы

- термостат с точностью регулирования температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$;
- магнитная мешалка;
- лабораторный стеклянный реактор объемом 10 мл;
- обратный холодильник;
- шприц-дозатор 1-10 мл, шприц-дозатор 100-1000 мкл, шприц-дозатор 10-100 мкл;
- анализатор серы энергодисперсионный в нефтепродуктах АСЭ-2

Реактивы

- образец дизельной фракции с содержанием серы 10000 ppm;
- пероксид водорода 50%-ный и 37%-ный водный раствор;
- вода дистиллированная;
- ацетон;
- ацетонитрил;
- метанол;
- гетерогенный мезопористый катализатор с нанесенным металлом.

2.2 Схема эксперимента



2.3 Методика проведения эксперимента

1. Рассчитать количество гетерогенного катализатора (в мг) на 5 мл углеводородной смеси с содержанием серы 10 000 ppm по формуле: $m_{\text{кат}} = V(\text{ДФ}) * \rho(\text{ДФ}) * \omega(\text{кат})$, где ДФ – дизельная фракция, $\omega(\text{кат})$ – массовая доля катализатора в смеси.
2. Рассчитать количество окислителя (в мкл) для проведения реакции исходя из мольного соотношения $\text{H}_2\text{O}_2:\text{S}=2:1-10:1$.
3. Включить термостат для нагревания двугорлых реакторов, выставить необходимую температуру при проведении реакции $25-80^\circ\text{C}$. Включить воду в холодильниках над реакторами.
4. Взвесить на аналитических весах с помощью шпателя на фильтровальной бумаге катализатор для проведения реакции.
5. В реактор с помощью шприца-дозатора и чистого наконечника на 1-10 мл налить дизельную фракцию 5 мл, ацетонитрил 1 мл.
6. Добавить в реактор магнитную мешалку. К смеси в реакторе добавить рассчитанное количество гетерогенного катализатора через воронку. Включить перемешивание на подставке, убедиться, что катализатор равномерно распределен во всем объеме реактора.
7. Выключить перемешивание, добавить с помощью шприца-дозатора и чистого наконечника рассчитанное количество окислителя (50% водный раствор пероксид водорода). Установить холодильник в реактор, включить перемешивание на 1000 оборотов в минуту.
8. Окисление проводить от 10 мин до 90 минут при температуре $25-80^\circ\text{C}$.
9. Осуществить отбор пробы для анализа после завершения реакции. Выключить перемешивание, дождаться расслоения фаз. С помощью чистого наконечника и шприца-дозатора отобрать дизельную фракцию 4 мл в стеклянный флакон (пенициллинка).

10. К дизельной фракции добавить экстрагент (метанол, ДМФА, смесь ацетон+вода) в объемном соотношении 1:1. Закрыть стеклянный флакон крышкой, взболтать смесь для извлечения сульфона. Открыть крышку флакона, оставить смесь расслаиваться.

2.4 Анализ исходной фракции, реакционной смеси и продуктов реакции.

11. Включить Анализатор серы энергодисперсионный АСЭ-2 для прогрева прибора. После 30 минут, прибор откалибровать с помощью образцов ГСО массовой доли серы в минеральном масле (1% серы) на режиме для измерения общей массы (режим 0,1%-2% общего содержания серы).

12. Подготовить многоразовые вентилируемые кюветы с внешним диаметром 34 мм, устойчивые к нефтепродуктам. Кюветы для образца собираются с рентгенопрозрачной ПЭТ пленкой толщиной 3 мкм.

13. Отобрать для анализа из пенициллинки 2 мл пробы и перенести в кювету с помощью шприца-дозатора. Кювета накрывается непрозрачной крышкой и устанавливается в прибор для измерения общего содержания серы.

14. Провести не менее двух измерений, записать значение остаточного содержания серы в дизельной фракции на приборе.

15. Убрать рабочее место, помыть расходники и привести в порядок реакторы, кюветы.

Список для анализа фракций, реакционной смеси и продуктов:

1. Провести анализ исходного сырья, определить количество исходной серы
2. Провести анализ холостой экстракции 1:1 двумя разными экстрагентами.
3. Провести анализ окисленной фракции 1:1 двумя разными экстрагентами в соответствии с количеством проведенных экспериментов.

3. Представление результатов

Отчет по выполненной задаче практикума должен включать:

1. Цель работы.
2. Использованные реактивы и оборудование.
3. Схема установки.
4. Расчет массы катализатора и количества окислителя для проведения реакции.
5. Таблица с результатами измерения содержания общей серы в смесях:

№ опыта	Смесь	Экстрагент, соотношение	Содержание общей серы, ppm
1			
2			
...			

6. Расчет выхода всех реакций по формуле: $(1 - \text{остаточное содержание серы/общее количество серы в исходном дизеле}) * 100\%$.

7. Выводы.

4. Контрольные вопросы

1. Почему необходимо удалять серосодержащие соединения из нефти и нефтяных фракций?
2. Какое сырье подвергают гидроочистке?
3. Почему нельзя подвергать гидроочистке сырую нефть?
4. Какие безводородные методы обессеривания существуют? Преимущества и недостатки каждого.
5. Основные адсорбенты и экстрагенты, используемые для извлечения окисленных серосодержащих соединений.
6. Что предполагается делать с экстрагентом/адсорбентом, насыщенным серосодержащими соединениями?

7. Основные виды окислителей. Почему оптимальные кислород и пероксид водорода? В чем недостаток озона?
8. Что образуется при добавлении пероксида водорода к солям переходных металлов и кислотам?
9. Какие металлы чаще всего используют в качестве катализаторов и почему?
10. Как можно увеличить площадь контакта между субстратом и окислителем?
11. Носители для гетерогенных катализаторов. Преимущества и недостатки.
12. Какие компоненты реальных топлив могут вступать в реакции окисления помимо серосодержащих соединений.
13. Как проводится анализ на содержание серы в модельном/реальном сырье. Принцип работы прибора.
14. Как рассчитывается конверсия субстрата после реакции?
15. Влияет ли процесс окисления на характеристики топлива? (напр. октановое число).
16. Что происходит с продуктами побочных реакций после окисления?

5. Литература

1. Анисимов А.В., Тараканова А.В. Окислительное обессеривание углеводородного сырья. // Рос. Хим. Журнал. - 2008. - Т.ЛП. - С. 32-40.
2. Акопян А.В., Федоров Р.А., Андреев Б.В., Тараканова А.В., Анисимов А.В., Караханов Э.А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья (обзор). // Журнал прикладной химии. – 2018. – Т.91. – С. 457-471.
3. Houda S., Lancelot C., Blanchard P., Poinel L., Lamonier C. Oxidative desulfurization of heavy oils with high sulfur content: A review // Catalysts, 2018, V. 8, № 9, P. 344.

Каталитическая гидродеоксигенация компонентов бионефти в реакторе периодического действия

Автор: кандидат химических наук Е.А. Ролдугина

Задача содержит теоретические основы гидродеоксигенации бионефти, а также материалы и рекомендации для практической отработки методики проведения каталитических экспериментов студентами химической факультета МГУ.

Содержание

Введение

1. Теоретическая часть

1.1 Состав и методы переработки лигноцеллюлозной биомассы

1.2 Состав и методы облагораживания бионефти

1.3 Каталитическая гидродеоксигенация бионефти

2. Экспериментальная часть

2.1 Приборы и реактивы

2.2 Методика проведения каталитических экспериментов и хроматографического определения продуктов реакции

2.3 Условия хроматографического разделения

3. Оформление задачи для отчета

4. Контрольные вопросы

5. Литература

Введение

Одной из актуальных проблем современной нефтепереработки и нефтехимии является частичная замена нефти на альтернативное, возобновляемое сырье для получения высококачественного транспортного топлива и ценных химикатов. Перспективным источником биотоплива является лигноцеллюлозная биомасса – отходы сельскохозяйственной и деревообрабатывающей промышленности.

Одной из технологий переработки биомассы является быстрый пиролиз (термическая деструкция сырья без доступа кислорода), в ходе которого образуется жидкий продукт – бионефть – альтернативное возобновляемое сырье, пригодное для производства компонентов биотоплив и ценных химических мономеров. Бионефть – сложная многокомпонентная смесь кислородсодержащих соединений (кислот, спиртов, кетонов, фенолов и др.), образующихся в результате термохимической деструкции полимеров, из которых состоит биомасса – лигнина, целлюлозы и гемицеллюлоз.

Из-за высокого содержания компонентов с кислородсодержащими функциональными группами и воды, которая высвобождается из стенок растительных клеток в ходе пиролиза и образуется в результате деструкции полимеров биомассы, бионефть характеризуется физико-химическими параметрами, которые затрудняют ее использование в качестве сырья для нефтеперерабатывающей промышленности, такими как химическая и термическая нестабильность, коррозионная активность, низкая смешиваемость с нефтяными фракциями, низкая теплотворная способность и высокая вязкость.

Для удаления кислорода из состава бионефти, а также ее совместной переработки с углеводородными нефтепродуктами на традиционном нефтеперерабатывающем оборудовании, необходима дополнительная стадия повышения качества бионефти. Одним из процессов, применяемых для повышения качества биосырья, является каталитическое гидрооблагораживание (гидродеоксигенация, ГДО).

1. Теоретическая часть

1.1 Состав и методы переработки лигноцеллюлозной биомассы

Биомасса состоит из трех основных биополимеров, содержащихся в стенках растительных клеток: целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина (рис. 1).

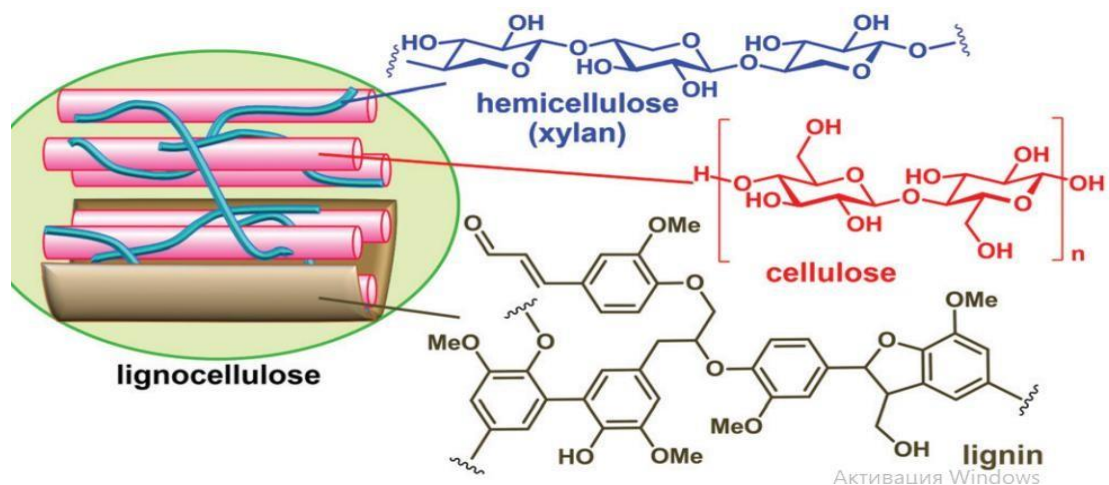


Рис. 1. Биополимеры, содержащиеся в стенках растительных клеток.

Содержание полимеров в биомассе зависит от типа сырья (табл. 1).

Таблица 1. Содержание полимеров в различном сырье на основе биомассы

Сырье	Целлюлоза, масс. %	Гемицеллюлоза, масс. %	Лигнин, масс. %
Лиственные деревья	40-55	24-40	18-25
Хвойные деревья	45-55	25-35	25-35
Скорлупа орехов	25-30	25-30	30-40
Кукурузные початки	38	26	17
Трава	25-40	35-50	10-30
Рисовая солома	31	22	13
Солома из пшеницы	37-41	27-32	13-15
Солома из ячменя	34-37	22-25	14-16
Листья	15-20	80-85	0
Хлопковые волокна	80-95	5-20	0
Жмых сахарного тростника	40-43	27-38	10-20

Отличие биомассы от других видов углеродсодержащего сырья заключается в высоком содержании кислорода по отношению к углероду. Подходы к химической и термокаталитической переработке биомассы в компоненты топлив и ценные химические соединения направлены на снижение количества функциональных групп в продуктах и уменьшение отношения O/C (рис. 2).

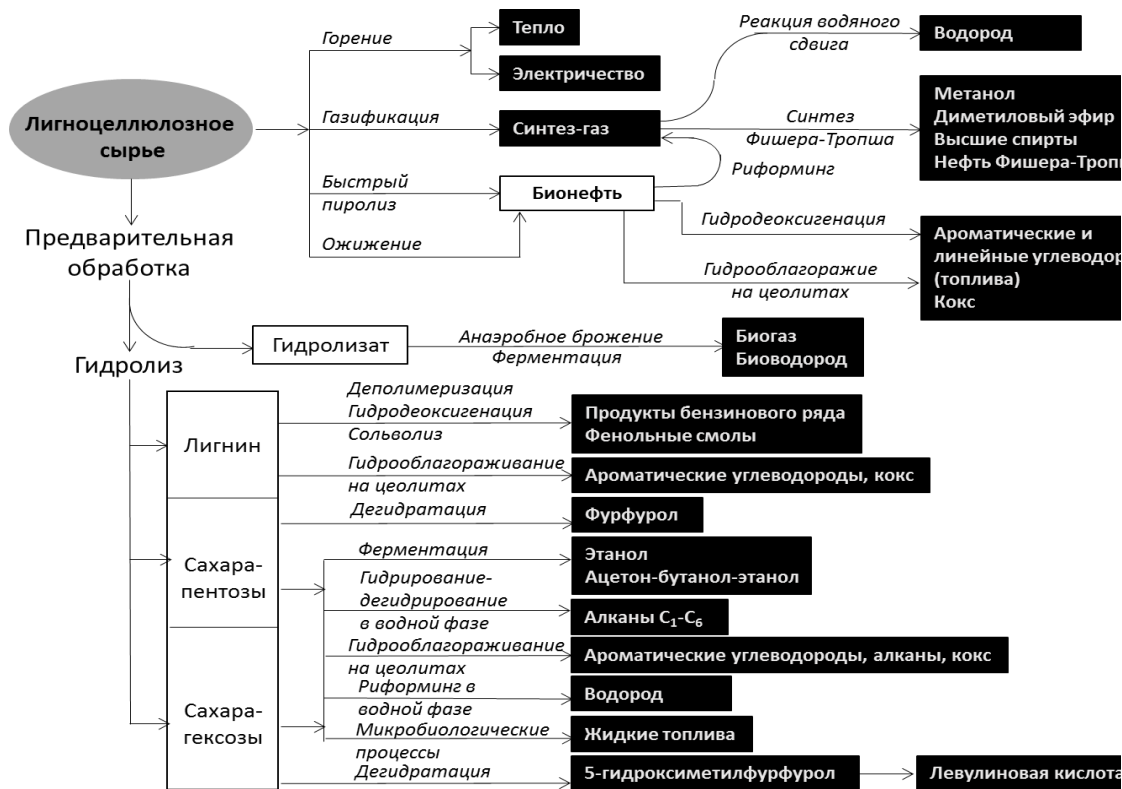


Рис. 2. Возможные варианты переработки лигноцеллюлозного биосырья.

Газификация биомассы – это высокотемпературный процесс частичного окисления сырья при взаимодействии с газифицирующим агентом (вода, кислород), обеспечивающий конверсию углеродсодержащего материала в горючие газы, состоящие главным образом из монооксида углерода и водорода. Для получения жидких продуктов из биомассы используют как непосредственно термическую обработку, так и ее сочетание с дополнительными реагентами и катализаторами (пиролиз, ожигение). Ожигение с использованием растворителей (низшие спирты, вода и др.) дает вязкие, нерастворимые в воде продукты и требует восстановительной среды (например, СО или Н₂). Быстрый пиролиз – высокотемпературный процесс, в котором сырье на основе биомассы быстро (<0.5 с) нагревается в отсутствие воздуха, испаряется и конденсируется в виде темно-коричневой жидкости – бионефти. На выход и состав бионефти влияют тип исходной биомассы (тип древесины/тип травянистого сырья), содержание примесей (золы, соединений щелочных/щелочноземельных металлов) и условия пиролиза (температура, времена пребывания в реакторе, скорость нагрева, наличие/состав катализатора).

1.2 Состав и методы облагораживания бионефти

Бионефть – сложная многокомпонентная смесь кислородсодержащих соединений: кислот, спиртов, кетонов, фенолов и др. (рис.3, табл. 2), образующихся в результате термохимической деструкции полимеров лигноцеллюлозного сырья, содержащая до 50 мас% воды.

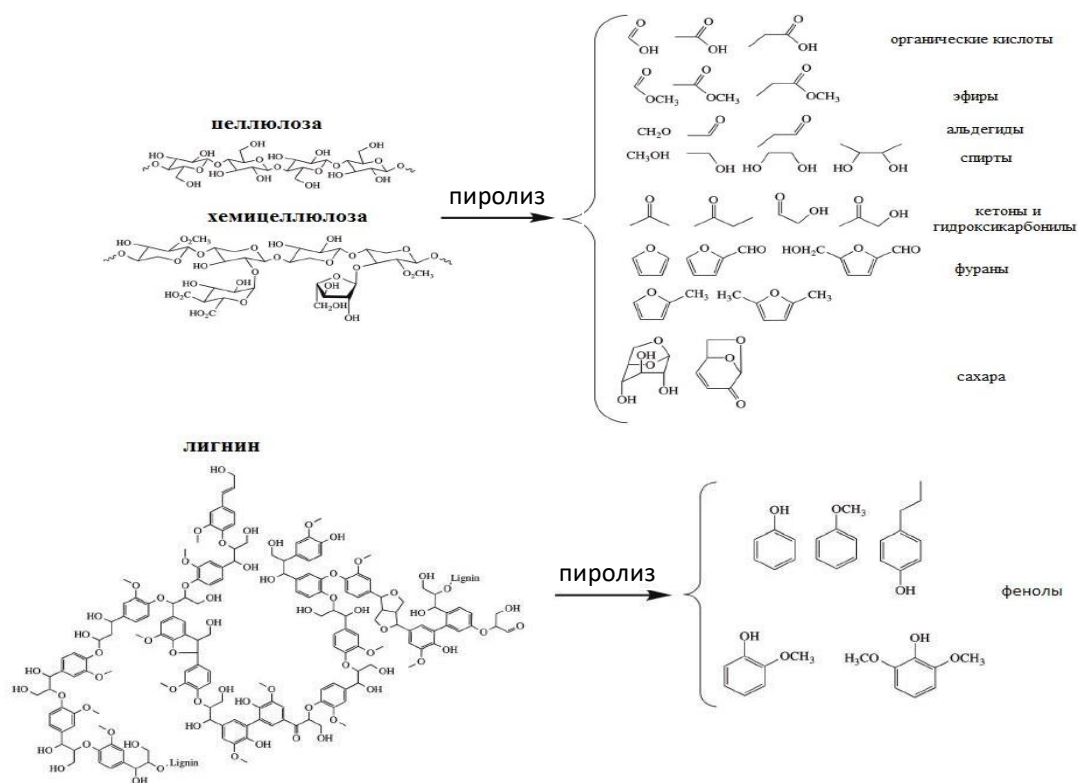


Рис. 3. Типичные продукты пиролиза биополимеров биомассы, содержащиеся в биеонефти.

Таблица 2. Типичные соединения в составе биеонефти, определенные методом ГХ–МС.

Соединение	ММ
Ацетон	58
Метилацетат	74
Этилацетат	88
Муравьиная кислота	46
Метилвинилкетон	70
2-метокситетрагидрофуран	102
Аллиловый спирт	58
Циклопентанон	84
Пиридин	79
Гидроксипропанон	74
2-метилциклопентен-2-он	96
1-гидрокси-2-бутанон	88
Малеиновый ангидрид	98
Уксусная кислота	60
Фурфурол	96
1-ацетилокси-2-пропанон	116
1-(2-фуранил)-этанон	110
Пропановая кислота	94
5-метил-2-фуральдегид	110
Бутиролактон	86
Масляная кислота	86
3-метил-2(5Н)-фуранон	98
Циклопентанол	86
2-гидрокси-3-этил-2-циклопентанон	126
Гваякол	124
4-метилгваякол	138

Из-за высокого содержания компонентов с кислородсодержащими функциональными группами и воды бионефть характеризуется такими физико-химическими параметрами, которые затрудняют ее использование в качестве сырья для нефтеперерабатывающей промышленности: химическая и термическая нестабильность, коррозионная активность, низкая смешиваемость с нефтяными фракциями, низкая теплотворная способность и высокая вязкость. Методы повышения качества бионефтей делятся на физические и химические. Физические методы облагораживания (фильтрация, перегонка, эмульсификация, экстракция) направлены на изменение состава и свойств сырья за счет разделения и/или удаления его компонентов без участия химических превращений. К химическим методам относят этерификацию, гидроочистку (гидродеоксигенацию, гидрокрекинг), крекинг и паровой риформинг. Последний предполагает превращение водорастворимой фракции бионефти в водород в присутствии водяного пара для последующего применения в гидропроцессах (гидрирование, гидрокрекинг, гидроочистка) или в качестве самостоятельного топлива. Для получения из бионефти стабильных продуктов, характеризующихся малой кислотностью и полярностью, используют процесс этерификации в присутствии низших спиртов. Каталитический крекинг бионефти проводится при температурах 300-600°C в присутствии кислотных гетерогенных катализаторов на основе цеолитов. Процесс деоксигенации в этих условиях происходит при высоких температурах 500-550°C, что приводит к уменьшению выхода жидких продуктов, увеличению доли газов и образованию кокса. Каталитическая гидродеоксигенация и гидрокрекинг являются методами, обеспечивающими сохранение выхода по углероду при одновременном удалении кислорода. Также для снижения количества кислорода в бионефти перед последующей переработкой используют взаимодействие ее компонентов с водой при температуре более 250°C и давлении более 10 МПа (гидротермальная обработка, high pressure thermal treatment – НРТТ).

1.3 Каталитическая гидродеоксигенация бионефти

Согласно современным исследованиям, катализатор гидродеоксигенации должен быть бифункциональным, а именно содержать активные центры, выполняющие гидрирующую функцию (наночастицы металлов), и кислотные центры, необходимые для осуществления эффективной деоксигенации молекул биосырья (рис. 4).

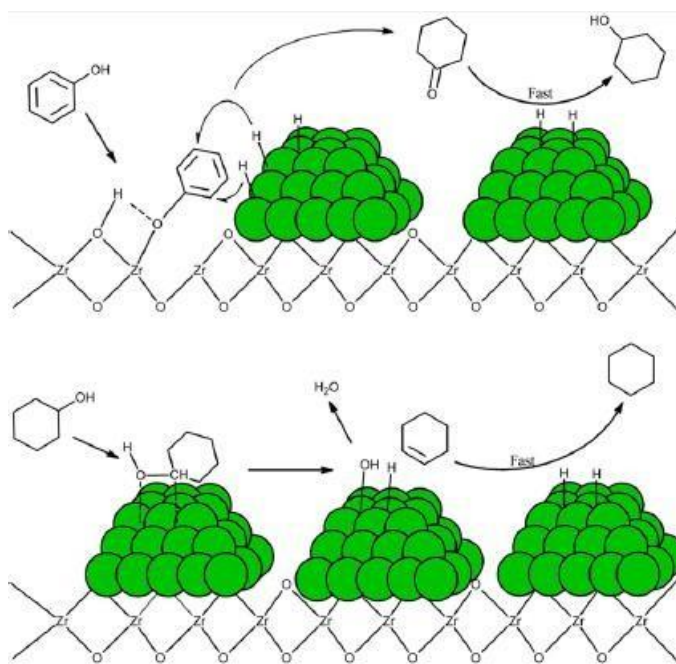


Рис. 4. Механизм гидродеоксигенации фенола на катализаторе состава Ni/ZrO₂, содержащем наночастицы никеля (зеленые сферы) в качестве гидрирующего компонента и оксид циркония в качестве кислотного носителя.

Одной из проблем, связанных с каталитической гидродеоксигенацией бионефти, является создание каталитических систем для гидропревращения содержащихся в бионефти малореакционноспособных фенолсодержащих фрагментов деполимеризации лигнина. Лигнин – трехмерный ароматический полимер в составе биомассы, состоящий из фенилпропановых звеньев, связанных различными функциональными кислородсодержащими группами, является вторым по распространенности природным полимером после целлюлозы. В качестве компонентов модельных систем для изучения закономерностей, протекающих в ходе гидропереработки биосырья, богатого продуктами декструкции лигнина, широко используются замещенные метоксифенолы (гваякол, ванилин, эвгенол, сириггол и др.). В ходе гидродеоксигенации метоксифенольных фрагментов, содержащихся в бионефти, могут быть получены ценные компоненты биотоплив – циклоалканы, алкилциклоалканы и ароматические углеводороды. Образующиеся в ходе гидродеоксигенации циклические спирты, такие как циклогексанол, применяют в качестве растворителя и в производстве капролактама.

В реакциях гидродеоксигенации фенолсодержащих фрагментов бионефти исследуют традиционные сульфидированные катализаторы ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), катализаторы на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pt, Pd), катализаторы на основе переходных металлов (Ni, Mo, W, Co, Fe и др.), катализаторы на основе фосфидов/боридов/карбидов переходных металлов, а также их различные комбинации. В качестве носителя катализатора исследуют системы на основе углеродных материалов, на основе оксидов Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , TiO_2 , MgO , их смесей ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) и их структурированных аналогов – цеолитов и мезопористых материалов. При этом следует учитывать, что чрезмерно высокая кислотность носителя (например, на основе цеолитов) может приводить к активному коксообразованию, протеканию побочных реакций алкилирования и полимеризации и отрицательно влиять на протекание гидродеоксигенации компонентов бионефти. Углеродные носители являются нейтральными материалами – уровень коксообразования при их использовании существенно ниже. Однако методы окислительной регенерации не могут быть использованы для катализаторов на основе углеродных носителей.

Бионефть содержит значительное количество воды, что объясняется наличием влаги в исходном сырье и результатов процессов дегидратации, протекающих при его переработке. Также содержание воды может увеличиваться из-за вторичных химических реакций, протекающих при хранении бионефти. В ходе каталитической гидродеоксигенации кислородсодержащие группы удаляются из компонентов бионефти преимущественно в виде воды. Для эффективной переработки бионефти катализатор гидродеоксигенации должен быть активен в водных средах, высокую гидрирующую активность в присутствии воды демонстрируют рутениевые катализаторы вследствие высокой оксофильности рутения.

Помимо мономерных фенольных звеньев продукты быстрого пиролиза биомассы содержат фрагменты неполной деполимеризации лигнина (до 30 мас%). Наличие в составе сырья соединений олигомерной природы обосновывает возможность применения мезопористых носителей для катализаторов гидродеоксигенации, структура и регулируемый размер пор (2–50 нм) которых способствуют преодолению диффузионных ограничений, превращению объемных молекул внутри пор катализатора и увеличению каталитической активности.

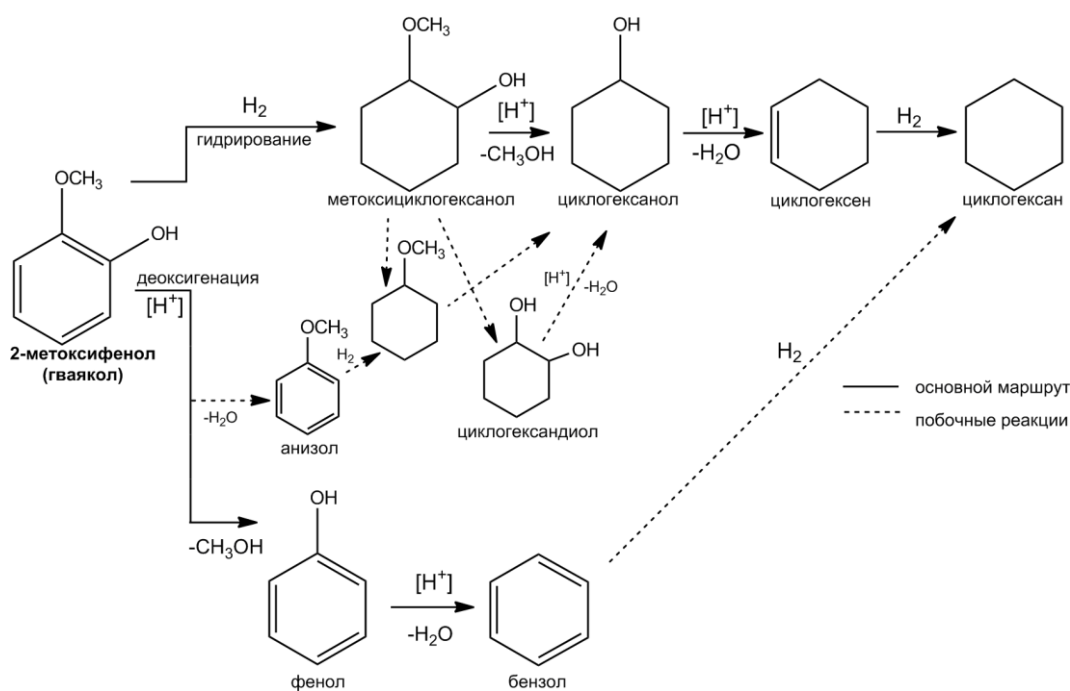
2. Экспериментальная часть

Гидродеоксигенация фенолсодержащих компонентов бионефти представляет собой сложный процесс, который зависит от условий проведения реакции (температуры, начального давления водорода, природы растворителя, состава катализатора). В рамках исследования гидродеоксигенации компонентов бионефти, содержащих метоксифенольный фрагмент, изучается влияние условий проведения реакции на селективность и конверсию процесса.

2.1 Приборы и реактивы

1. стальной автоклав объемом 7 мл, снабженный якорем и магнитной мешалкой
2. аналитические весы, стеклянная пипетка или шприц для отбора компонентов модельной системы, шпатель
3. печь, снабженная регулятором температуры
4. газовый хроматограф Кристаллюкс 4000 М, снабженный ПИД и капиллярной колонкой Petrocol® DH 50.2 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры: 50 м × 0.25 мм).
5. 2-метоксифенол ($\geq 98\%$ Sigma-Aldrich), водород марки А (99,99%), вода дистиллированная
6. рутений-содержащий катализатор на основе мезопористого алюмосиликата

Схема гидродеоксигенации 2-метоксифенола в водной среде в присутствии рутенийсодержащего катализатора на основе мезопористого алюмосиликата



2.2 Методика проведения каталитических экспериментов и хроматографического определения продуктов реакции

Порядок проведения каталитического эксперимента и хроматографического определения продуктов состоит из следующих этапов:

1. В автоклав помещают магнитный якорь, заданные количества катализатора, фенольного субстрата и воды.
2. Автоклав герметично закручивают, продувают водородом 2 раза для вытеснения воздуха, заполняют водородом до заданного давления, проверяют систему на герметичность.
3. Предварительно печь включают и нагревают до заданной температуры реакции. Для этого путем нажатия кнопки питания включают регулятор температуры, затем в соответствии с инструкцией по эксплуатации на регуляторе выставляют заданную температуру, далее включают саму печь, проверяя наличие в специальном отверстии печи термопары.
4. Автоклав устанавливают в нагретую печь, центрируют на мешалке, включают перемешивание. Эксперименты проводят в течение заданного времени.
5. По окончании реакции путем выключения соответствующих кнопок питания последовательно отключают мешалку, регулятор температуры и печь. Разогретый автоклав аккуратно вынимают из печи и охлаждают, быстро помещая его в емкость с

холодной водой. После охлаждения сбрасывают давление, медленно раскручивая вентиль на автоклаве, затем автоклав разгерметизируют. Реакционную смесь извлекают из автоклава, гомогенизируют с использованием изопропилового спирта, катализатор отделяют центрифугированием.

6. Далее 1 мкл пробы закалывают в газо-жидкостный хроматограф с предварительно установленным методом для анализа.

2.3 Условия хроматографического разделения

Для анализа субстратов и продуктов реакции используется газовый хроматограф Кристаллюкс 4000 М, с пламенно-ионизационным детектором; капиллярной колонкой Petrocol® DH 50.2 с неподвижной жидкой фазой полидиметилсилоксан (размеры: 50 м × 0.25 мм, газ-носитель гелий, деление потока 1:90). Хроматограммы записываются и анализируются на компьютере с использованием программы NetChrom. Конверсия определяется по изменению относительной площади пиков субстрата и продуктов реакции (в %). Условия анализа газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) представлены в Таблице 3.

Таблица 3. Условия анализа методом ГЖХ.

Условия анализа	
Температура колонки, °С	235
Температура детектора, °С	300
Температура инжектора, °С	250

Программирование температуры колонки			
№	Температура, °С	Время, мин	Скорость, °С/мин
1	60	10	10
2	100	5	10
3	150	5	10
4	220	25	0
5	0		

По полученным хроматограммам рассчитывают конверсию субстрата и селективности образования продуктов реакции.

Формула расчета конверсии: $Conv = \frac{\sum S_{\text{продукта}}}{\sum S_{\text{продуктов и субстрата}}} * 100\%$

Формула расчета селективности: $Sel = \frac{S_{\text{продукта}}}{\sum S_{\text{продуктов}}} * 100\%$

3. Оформление задачи для отчета

Результаты экспериментов предоставляют в виде гистограммы (рис. 5)

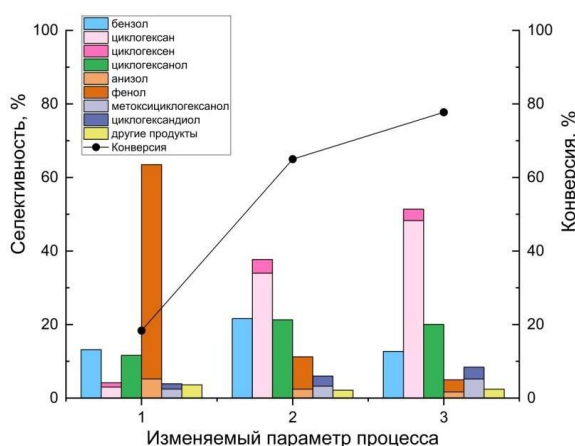


Рис. 5. Влияние <параметра процесса> на конверсию 2-метоксифенола и распределение продуктов гидродеоксигенации.*Условия реакции: 25 мг катализатора, 2 ммоль 2-метоксифенола (гваякола), 250 мг воды, 250°С, 1 ч.

4. Контрольные вопросы

1. Какое сырье называют биомассой и из чего она состоит?
2. Назовите основные способы переработки биомассы.
3. Что такое бионефть? Перечислите основные классы соединений, содержащихся в бионефти.
4. Каковы причины, требующие облагораживания бионефти?
5. Какие существуют методы облагораживания бионефти?
6. В чем преимущество гидрооблагораживания перед другими методами?
7. Какие катализаторы используют для гидродеоксигенации бионефти? Какова роль компонентов катализаторов гидродеоксигенации?
8. Какие модельные соединения исследуют для изучения процесса гидродеоксигенации?
9. Опишите механизм гидродеоксигенации исследуемого модельного соединения.
10. Как влияет изменение начального давления водорода на конверсию и распределение продуктов гидродеоксигенации?

5. Литература

1. Kobayashi H., Fukuoka A. Synthesis and utilisation of sugar compounds derived from lignocellulosic biomass. *Green Chemistry*. 2013. V. 15(7). P. 1740.
2. Биорефайнинг: переработка биосырья в топливо и продукты основного органического синтеза = Biorefining: processing of bioresources into fuels and industrial organic products : учебное пособие / А. Л. Максимов, В. А. Винокуров. – Москва : Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) им. И. М. Губкина, 2019 (Учебное пособие).
3. Talmadge M.S., Baldwin R.M., Bidy M.J., McCormick R.L., Beckham G.T., Ferguson G.A., Czernik S., Magrini-Bair K.A., Foust T.D., Metelsk P.D., Hetrick C., Nimlos M.R. A perspective on oxygenated species in the refinery integration of pyrolysis oil. *Green Chem.* 2014. V. 16. P. 407–453.
4. Wang X., Arai M., Wu Q., Zhang C., Zhao F. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolics - a review on the active sites of supported metal catalysts. *Green Chemistry*. 2020. V. 22. P. 8140–8168.
5. Mäki-Arvela, P.; Murzin, D.Y. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols: from fundamental studies towards industrial applications. *Catalysts*. 2017. V. 7. P. 265.
6. Teles C.A., Souza P., Rabelo Neto R.C., Teran A., Jacobs G., Weikert C., Magriots Z., Gonçalves V., Resasco D., Noronha F. Reaction pathways for the HDO of guaiacol over supported Pd catalysts: Effect of support type in the deoxygenation of hydroxyl and methoxy groups. *Molecular Catalysis*. 2022. V. 523. P. 111491.
7. Barroso-Martín I., Ballesteros D., Infantes-Molina A., Guerrero-Pérez M. O., Santamaría-González J., Rodríguez-Castellón E. An overview of catalysts for the hydrodeoxygenation reaction of model compounds from lignocellulosic biomass. *IET Renewable Power Generation*. 2022. V. 16 (14). P. 2935–3160.

Каталитический крекинг нефтяного сырья

Автор: научный сотрудник И.И. Шакиров

Задача содержит теоретические основы о процессе вторичной переработки нефти – каталитического крекинга, а также материалы и рекомендации для практической отработки методик проведения каталитических экспериментов на установке проточного типа студентами Химического факультета МГУ.

Целью данной работы является:

- закрепление теоретических знаний о каталитическом крекинге
- проведение каталитического крекинга гидроочищенного вакуумного газойля на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в соответствии со стандартом ASTM D5154-10
- определение выходов продуктов крекинга методами газовой хроматографии, гравиметрии

Содержание

1. Теоретический материал
2. Экспериментальная часть
3. Контрольные вопросы
4. Литература

1. Теоретический материал

Одним из первых в мире по тоннажности перерабатываемого сырья процессов вторичной переработки нефти является каталитический крекинг (КК). КК направлен на конверсию тяжелых углеводородов (вакуумные газойли, остатки вакуумной перегонки и вторичной переработки нефти и др.) в, главным образом, компоненты моторных топлив и сырье нефтехимической промышленности. В современных установках КК, как правило, крекинг углеводородного сырья происходит в псевдооживленном слое катализатора, гидродинамика такого слоя соответствует гидродинамике истинных жидкостей. Сырье подается с нагретым катализатором в лифт-реактор, где крекируется в восходящем потоке катализатора при 500-540°C. После крекинга использованный катализатор проходит через отпарную секцию, где адсорбированные углеводороды удаляются с его поверхности водяным паром. Затем катализатор поступает в регенератор для отжига кокса при 600-700°C. После регенерации катализатор снова смешивается с исходным сырьем.

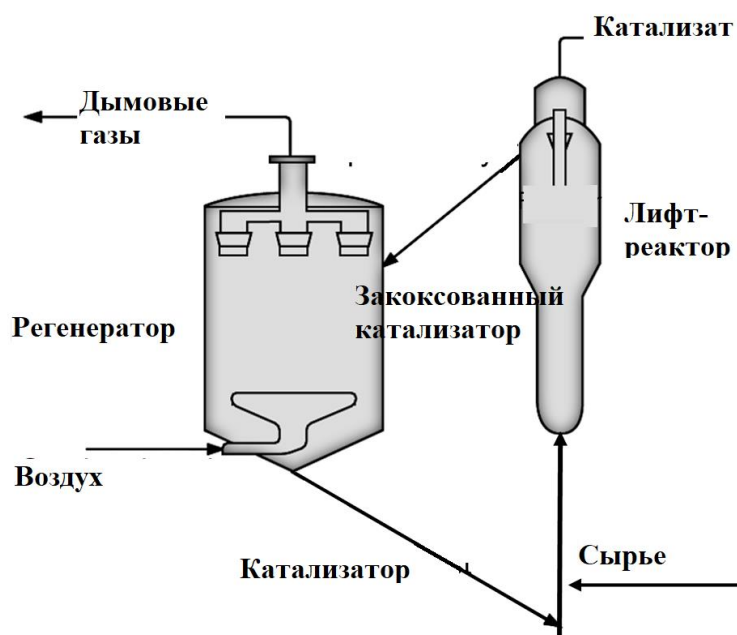


Рис.1. Схема реакторного блока установки каталитического крекинга.

Для крекинга в псевдооживленном слое используются микросферические цеолитсодержащие катализаторы. Такой катализатор представляет собой сложный композит, содержащий активный цеолитный компонент, матрицу, связующий компонент, вспомогательные добавки (рис. 2). В качестве активного компонента катализатора используют прежде всего цеолит Y в редкоземельной форме. В процессе синтеза цеолит Y получают в Na-форме, для увеличения термической стабильности в условиях крекинга и кислотности получают H- и редкоземельную форму цеолита Y с помощью катионного обмена. Также для повышения гидротермальной стабильности проводят деалюминирование цеолита Y, и в результате получают ультрастабильный цеолит Y (USY) с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 5$. Помимо фожазита в катализатор крекинга добавляют цеолит структурного типа MFI (ZSM-5). Добавление ZSM-5 в катализатор увеличивает выходы C_3 и C_4 олефинов, ценного сырья нефтехимической промышленности, в продуктах крекинга.

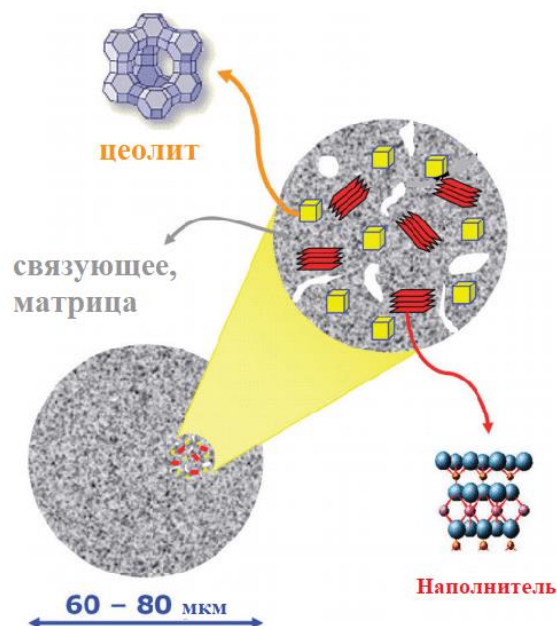


Рис. 2. Состав катализатора крекинга

Мезопористые алюмосиликаты, оксид алюминия, применяемые в качестве матрицы катализатора, в первую очередь, обеспечивают первичный крекинг сырья. Размер углеводородных молекул тяжелого сырья КК значительно превышает размер пор цеолитного компонента катализатора, поэтому на мезопористой матрице происходит первичный крекинг молекул на углеводороды меньшего размера, которые далее крекируются на цеолитах.

Наполнитель и связующее – компоненты катализатора, определяющие физическую целостность и характеристики зерна катализатора (стойкость на истирание, плотность, теплопроводность и т.д.). В качестве наполнителей и связующий катализаторов используются бентонитовая, каолиновая глины, алюмосиликаты, аморфный оксид кремния и др.

Превращения углеводородов на катализаторах крекинга представляют собой сложный комплекс реакций, происходящих по цепному карбкатионному механизму. В таблице приведены примеры некоторых процессов, происходящих в условиях каталитического крекинга. Реакции, протекающие во время крекинга углеводородного сырья, влияют на распределение, качество и состав продуктов КК. Например, бензин КК является высокооктановым компонентом товарных бензинов, поскольку характеризуется высоким содержанием ароматических углеводородов и алканов изостроения благодаря интенсивному протеканию реакций изомеризаций и ароматизаций.

Реакции-процессы, происходящие в условиях каталитического крекинга	Примеры
Крекинг: Алканы крекируются до алкенов и алканов меньшей молекулярной массы Алкены крекируются до олефинов меньшей молекулярной массы Крекинг алкилзаместителей аренов Крекинг нафтеновых углеводородов	$C_{10}H_{22} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{12}$ $C_9H_{18} \rightarrow C_4H_8 + C_5H_{10}$ $ArC_8H_{17} \rightarrow C_4H_8 + ArC_4H_9$ цикл- $C_{10}H_{20} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{12}$
Изомеризация: Изомеризация двойной связи Превращение n-углеводородов в изо- Перегруппировка циклических углеводородов	$1-C_4H_8 \rightarrow \text{транс} - 2-C_4H_8$ $n-C_4H_{10} \rightarrow \text{изо} - C_4H_{10}$ $C_6H_{12} \rightarrow C_5H_9CH_3$
Реакции переноса водорода	нафтен + олефин \rightarrow аромат. УВ + алкан $C_6H_{12} + 3C_5H_{10} \rightarrow C_6H_6 + 3C_5H_{12}$
Трансалькилирование	$C_6H_4(CH_3)_2 + C_6H_6 \rightarrow 2C_6H_5CH_3$
Циклизация	$C_7H_{14} \rightarrow CH_3\text{-цикл-}C_6H_{11}$
Дегидрирование	$C_9H_{20} \rightarrow C_9H_{18} + H_2$
Конденсация	цикл- $C_{10}H_7^+ + CH_3\text{-цикл-}C_{10}H_8 \rightarrow \text{цикл-}C_{10}H_7\text{-}CH_2\text{-цикл-}C_{10}H_7$
Деалкилирование	изо- $C_3H_7\text{-}C_6H_5 \rightarrow C_6H_6 + \text{изо-}C_3H_6$

Несмотря на то, что КК— один из самых широко применяемых и хорошо изученных процессов в нефтепереработке, процесс КК постоянно совершенствуется: модернизируются установки КК, разрабатываются новые катализаторы крекинга, в процесс КК вовлекаются в качестве сырья все более тяжелые нефтяные остатки (мазуты, углубленные вакуумные газойли, гудроны). Кроме того, непрерывно ведутся работы по снижению негативного воздействия установок КК на окружающую среду: разработка новых добавок к катализаторам, снижающих образование оксидов азота и серы в регенераторе, усовершенствование технологий очистки газовых выбросов, снижение водопотребления, внедрение новых энергосберегающих методов для повышения энергоэффективности КК и т.д. Таким образом, оборудование, режимы работы КК и коммерческие катализаторы крекинга постоянно улучшаются, что создает необходимость в соответствующем лабораторном инструменте, позволяющем как можно точнее оценить и предсказать течение процесса КК при малейшем нововведении в установку. Исследования на лабораторных установках помогают детально изучать механизмы каталитического крекинга и влияние различных параметров на ход реакции, лучше понимать физико-химические процессы, происходящие в реакторе, оптимизировать условия для достижения желаемых результатов при минимальных затратах.

Для тестирования новых коммерческих катализаторов крекинга используется стандартизированный процесс крекинга (ASTM D5154 – 10; ASTM D3907/D3907M – 13) на установках с фиксированным каталитическим слоем. Одним из первых этапов разработки катализаторов крекинга является испытание образцов на реакторах типа MicroActivity Test (MAT) для оценки их активности в крекинге углеводородного сырья. В результате MAT-испытаний разрабатываемый катализатор должен обладать определенными селективностями к продуктам крекинга для того, чтобы иметь коммерческий потенциал. Например, повышенное или пониженное коксообразование в процессе крекинга приведет к избыточной или недостаточной генерации тепла при его отжиге в процессе регенерации катализатора, что нарушит тепловой баланс установки КК. Несмотря на простоту конструкции MAT-установок основные закономерности, происходящие на пилотных и промышленных установках, при варьировании соотношений катализатор/сырье, изменении температурных режимов крекинга, дезактивации катализаторов металлами, при изменении характеристик углеводородного сырья в процессе MAT-испытаний сохраняются.

2. Экспериментальная часть

Каталитический крекинг гидроочищенного вакуумного газойля проводится на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в соответствии со стандартом ASTM D5154-10. Схема установки приведена на рисунке 3. В качестве катализатора используется коммерческий промышленный цеолитсодержащий катализатор крекинга с характеристиками, указанными в таблице 1. В качестве сырья используется гидроочищенный вакуумный газойль со следующими характеристиками: $T_{н.к.}=300^{\circ}\text{C}$, $T_{к.к.}=530^{\circ}\text{C}$, $\omega_s=0.18\%$, $\rho=0.887\text{ г/см}^3$. Условия экспериментов: температура крекинга 515°C , температура регенерации катализатора 620°C , соотношение катализатор/сырье 4 г/г.

Таблица 1. Свойства промышленного катализатора крекинга.

Характеристика	Показатель
Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	255
Средний размер частиц, мкм	90
Уплотненная насыпная плотность, г/см^3	0.83
Массовая доля оксидов PЗЭ, %	1.5
Массовая доля Na_2O , %	0.4
Массовая доля Fe_2O_3 , %	1.0
Массовая доля Al_2O_3 , %	35.0

Выходы бензина и легкого каталитического газойля в жидких продуктах крекинга определяют методом «имитированной дистилляции» по ASTM D2887-16 на хроматографе «Хромос GX1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Petrocol-2887 (5м x 0.53мм, толщина пленки неподвижной фазы 2.65 мкм), газ-носитель гелий, объемная скорость 30 мл/мин. Условия анализа: температура испарителя и детектора 370°C . Анализ проводят в режиме программирования температуры колонки от 30°C до 370°C со скоростью $20^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Фракционный состав жидких продуктов крекинга определяют с использованием программного обеспечения Хромос СТО Газпром 5.5 2007 версия 0.9.18.0 для Windows.

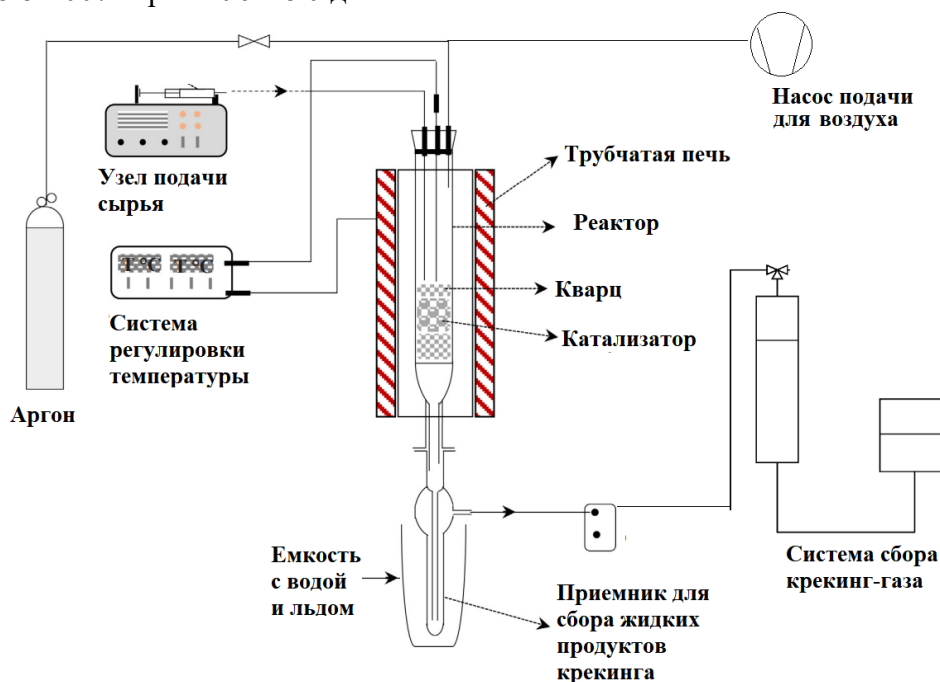


Рис.3. Схема установки каталитического крекинга.

Ход работы:

1. Катализатор крекинга просушить при температуре 300°C в течение 2 часов.
2. Снарядить реактор следующим образом: первым слоем засыпать 4 мл кварца гранулометрического состава 0.5-0.7 мм, поверх кварца засыпать 4.00 г высушенного

катализатора, третьим слоем засыпать 2 мл кварца гранулометрического состава 0.5-0.7 мм.

3. Реактор поместить в трубчатую печь, установить температуру печи 515°C, переключить двухходовой кран линии газов в положение «аргон», установить с помощью ротаметра скорость подачи аргона 10 мл/мин.

4. В узел подачи сырья залить предварительно подогретый до 40-50°C гидроочищенный вакуумный газойль, включить термостат для нагрева узла подачи сырья и сырьевой линии на режим 60°C. После прогрева линии и узла подачи сырья прокачать газойль через сырьевые линии до полного удаления воздуха.

5. Взвесить приемник для сбора жидких продуктов крекинга, соединить приемник с системой сбора крекинг-газа, а затем подсоединить приемник к нижней части реактора через резиновую прокладку с помощью накидной гайки. Погрузить приемник в емкость с водой и льдом.

6. После выхода печи крекинга на режим (515°C) подсоединить реактор через сырьевую линию к узлу подачи сырья. Кран системы сбора крекинг-газа перевести в положение «сбор газа», подставить мерный цилиндр для сбора вытесняемой воды из колбы системы сбора крекинг-газа, открыть кран колбы.

7. Включить насос подачи сырья на 60 секунд (за это время насос прокачает 1 г сырья). После 60 секунд измерить объем вытесненной воды из колбы системы сбора крекинг-газа, открыть двухходовой кран линии газов в положение «аргон» на 10 минут для вытеснения остатков газойля из сырьевой линии.

8. Отсоединить приемник с жидкими продуктами крекинга от реактора, тщательно вытереть и взвесить.

9. Провести регенерацию катализатора: установить температуру печи 620°C, переключить двухходовой кран линии газов в положение «воздух», установить с помощью ротаметра скорость подачи аргона 20 мл/мин, и после выхода печи на режим 1 часа регенерировать катализатор.

10. После регенерации катализатора провести крекинг еще один раз.

Определение выходов бензина, легкого каталитического газойля, кокса и крекинг-газов:

В испаритель хроматографа ввести 1 мкл полученного катализата, после завершения анализа произвести обработку полученной хроматограммы в программе «Хромос» следующим образом: проинтегрировать хроматографические пики катализата в диапазоне от 0.2 мин до 30.0 мин, определить суммарную площадь пиков данного диапазона. Следующим этапом необходимо построить кривую разгонки полученного катализата. Для этого в программу «СТО Газпром 5.5» подгружается обработанная хроматограмма катализата и калибровочная хроматограмма смеси углеводородом от C₅ до C₄₀ в сероуглероде. Из построенной кривой разгонки определяем массовое содержание бензина (фракция нк-200°C) и легкого каталитического газойля (фракция 200-300°C) в катализате (рис. 4).

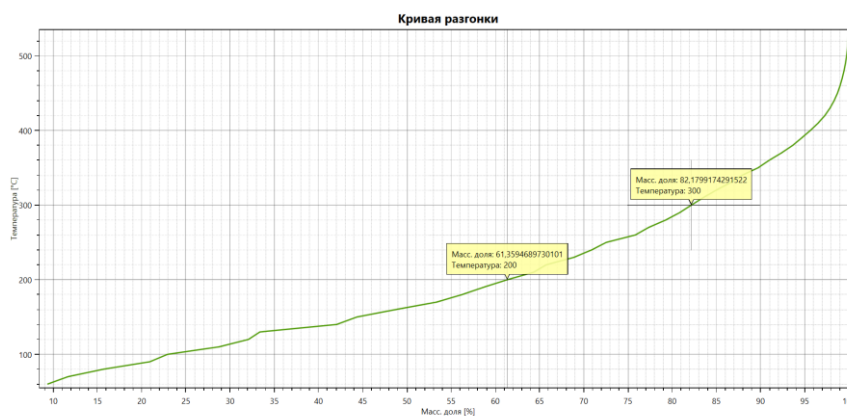


Рис.4. Пример кривой разгонки жидких продуктов крекинга.

Выходы бензина, легкого каталитического газойля рассчитываются по формулам:

$$W_{\text{бенз}} = \frac{w_{\text{бенз}} * m_{\text{кат}}}{m_c} \times 100\%,$$

$$W_{\text{ЛКГ}} = \frac{w_{\text{ЛКГ}} * m_{\text{кат}}}{m_c} \times 100\%,$$

где $m_{\text{кат}}$ – масса катализата, m_c – масса поданного сырья, $w_{\text{бенз}}$ – массовое содержание бензина в катализате, $w_{\text{ЛКГ}}$ – массовое содержание легкого каталитического газойля в катализате.

Для определения выхода кокса поместить 3 г закоксованного катализатора, предварительно отобранного из реактора установки КК, в кварцевый реактор. Закоксованный катализатор выдерживать при 620°C в токе аргона в течение 30 мин с целью удаления адсорбированных низкомолекулярных соединений с поверхности катализатора. Далее катализатор прокаливается в кварцевом реакторе при 620°C в токе воздуха, подаваемого со скоростью 20 см³/мин, в течение 2 часов для отжига кокса. Выход кокса ϕ рассчитывается по формуле:

$$\phi = 100\% (m_1 - m_2) / M_{\text{сырья}}$$

где m_1 – масса закоксованного катализатора после прокаливания в атмосфере аргона, m_2 – масса катализатора, $M_{\text{сырья}}$ – масса поданного сырья.

Выход крекинг-газа γ рассчитывается по формуле:

$$\gamma = 100\% \rho V / M_{\text{сырья}}$$

где ρ – плотность крекинг-газа при нормальных условиях, V – объем вытесненной воды из колбы системы сбора крекинг-газа, $M_{\text{сырья}}$ – масса поданного сырья.

Зная выходы продуктов крекинга, можно рассчитать конверсию КК по формуле:

$$\text{conv} = W_{\text{бенз}} + W_{\text{ЛКГ}} + \phi + \gamma$$

В отчете по выполнению задачи приводятся: условия проведения опыта, выходы бензина, кокса и крекинг-газа.

3. Контрольные вопросы

1. Назовите основные компоненты катализатора крекинга.
2. Какие цеолиты используются в катализаторах крекинга?
3. Опишите схему реакторного блока установки каталитического крекинга.
4. С какой целью проводят МАТ-испытания катализаторов крекинга?
5. Какая роль наполнителя и связующего в катализаторе крекинга?
6. Что такое кривая разгонки?
7. Как рассчитываются выходы продуктов крекинга?

4. Литература

1. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D5154 – 10, Standard Test Method for Determining Activity and Selectivity of Fluid Catalytic Cracking (FCC) Catalysts by Microactivity Test.
2. ASTM International, West Conshohocken, PA, ASTM D2887 / D2887-16, Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography.
3. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. – М: Химия, 2013. – с. 230–266.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 439-476