

Н.И. Репета, А.В. Хомяков, Е.Г. Парфенова

ЗАО «Сибур-Химпром»

Л.Г. Тархов

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет

ПРИМЕНЕНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ НЕФТЕХИМИИ

Дан обзор современных методов анализа продуктов нефтехимии методом капиллярной газовой хроматографии.

Газожидкостная хроматография как метод разделения основана на распределении компонентов смеси между двумя фазами, из которых газовая является подвижной, а жидкая – неподвижной. В классической газовой хроматографии компоненты смеси переносятся подвижной фазой вдоль колонки, заполненной частицами твердого носителя, которые покрыты неподвижной фазой (НФ). В высокоэффективной, или капиллярной, газовой хроматографии используются колонки без носителя, а пленка НФ наносится на внутреннюю поверхность колонки [1].

Колонку часто называют сердцем хроматографической системы. В конце 1970-х гг. стеклянные колонки были хорошо известны, однако использовались они сравнительно редко. Именно тогда фирма Хьюлетт–Паккард начала свои исследования в этой области. Импульс разработке кварцевых капиллярных колонок придали исследования в области волоконной оптики. В 1979 г. на Международном симпозиуме по капиллярной хроматографии Р. Дандено представил сообщение об исследованиях, проведенных на колонках из кварца. В сообщении говорилось, о том, что ни один из опробованных материалов колонки не может превзойти плавленый кварц и что кварц представляет собой новый стандарт в хроматографии и прост в применении благодаря высокой гибкости материала. Появление на рынке в конце 1979 г. кварцевых капиллярных колонок по существу явилось главным прорывом в области капиллярной газовой хроматографии. В результате развития метода

появилась возможность анализа сложных многокомпонентных смесей продуктов нефтехимии [2].

В настоящее время с использованием современных хроматографов и капиллярных колонок произведено более детальное определение компонентного состава некоторых продуктов. Компоненты, имеющие близкие времена удерживания, часто на практике невозможно отдельно определить на насадочных колонках. Так, для определения компонентного состава *n*-бутанола по ГОСТ 5208 и продуктов его ректификации (ЗАО «Сибур-Химпром») используется насадочная колонка с твердым носителем Хроматон N-AW и неподвижной фазой полиэтиленгликолем (ПЭГ20 М). Определение кетонов C₇ (диизопропилкетона, пропилизопропилкетона, дипропилкетона), влияющих на качество целевого продукта, отдельно от изобутанола и изобутилизобутирата стало возможным благодаря использованию капиллярной колонки Innovaх (длина 60 м, внутренний диаметр 0,32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0,5 мкм), фирмы Хьюлетт–Паккард. Определение этих компонентов необходимо для отслеживания их содержания на стадии технологического процесса получения *n*-бутанола с целью проведения своевременных корректирующих мероприятий по устранению причин, приводящих к нарушению качества целевого продукта.

Анализ на Innovaх также широко используется в контроле качества гидрогенизатов бутанольно-бутилформиатной фракции (ББФФ). С помощью этой колонки стало возможным проведение работ по подбору катализаторов гидрирования ББФФ (переработка побочной продукции в целевые бутиловые спирты), а также появилась возможность достоверно определять остаточное содержание бутилформиатов и указанных выше кетонов C₇ в продуктах гидрирования ББФФ отдельно от других компонентов. Это в свою очередь способствует решению задачи переработки гидрогенизатов на ректификации бутиловых спиртов, так как по остаточному содержанию бутилформиатов можно судить об эффективности процесса гидрирования, а по содержанию кетонов C₇ принять решение о возможности переработки полученного при гидрировании продукта на ректификации бутиловых спиртов с целью получения целевых продуктов (бутиловых спиртов).

Высокая разделительная способность капиллярной газовой хроматографии позволила получить более подробный состав димерной фракции (сырье производства 2-этилгексановой кислоты), продуктов селективного гидрирования 2-этилгексаналя в 2-этилгексаналь, продуктов стадии окисления 2-этилгексаналя в 2-этилгексановую кислоту и, наконец, состав целевой 2-этилгексановой кислоты. Указанные про-

дукты содержат большое количество индивидуальных веществ (более 100 компонентов): альдегидов, спиртов, ацеталей, кетонов, сложных эфиров, простых эфиров, моногликолевых эфиров, карбоновых кислот. Широкий диапазон температур кипения и различающаяся полярность компонентов осложняют разделение их на насадочных колонках. Причем, кислоты разделяются только на полярных фазах, модифицированных кислотами, остальные компоненты – на фазах с полярной неподвижной фазой. Например, для получения полного компонентного состава 2-этилгексановой кислоты необходимо провести анализ на двух указанных выше насадочных колонках. С использованием капиллярной колонки HP-FFAP (длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной слоя неподвижной фазы 0,5 мкм) стало возможным проведение анализа на одной колонке, что снизило время анализа и позволило более достоверно определять компонентный состав продуктов, где компоненты с близкими временами удерживания плохо разделяются или не разделяются полностью. Так, близкие времена удерживания имеют бутилформиаты и простые эфиры C-8 (бутилизобутиловый, дибутиловый), бутилбутираты с ацеталями C-12 (изобутиральдегид-диизобутилацеталь, *n*-бутиральдегид – диизобутилацеталь), высококипящие компоненты (тримеры) с карбоновыми кислотами (уксусной, масляными кислотами, кислотами C-8 (2-этил, 4-метилпентановой, 2-этилгексановой, 2-этилгексановой), а также с валериановой кислотой, используемой в качестве внутреннего стандарта. Также при использовании этой капиллярной колонки исчезла необходимость в подаче в ток газа-носителя гелия паров муравьиной кислоты, обеспечивающей уменьшение адсорбции кислот на стенках колонки. Одновременно с анализом большого количества компонентов, получаемых при разделении на капиллярных колонках, появились и возможности их обработки с помощью автоматической программы (в нашем случае «Хроматэк Аналитик»).

Рассмотрим еще пример разделения углеводов с помощью капиллярной газовой хроматографии. Капиллярная газовая хроматография первоначально и разрабатывалась как метод разделения смесей углеводов. В своих первых опытах с капиллярными колонками Голей и Дийкстра и де Гозей разделяли смеси простых углеводов C₄ и C₅. Дести и его сотрудники разделили все изомеры гексана, смесь углеводов C₅–C₇ на коротких капиллярных колонках с малым внутренним диаметром (0,07 и 0,035 мм). Большим преимуществом было короткое время анализа при высокой эффективности. Разделение ароматических и ациклических углеводов на насадочных колонках также является проблематичным. В отличие от кислородсодержащих соеди-

нений их разделение производят на твердых носителях, обработанных неполярными фазами (апиезонами, скваланом, вазелиновым маслом, силиконовыми фазами, типа ПМС-100). Общим недостатком насадочных колонок с этими носителями является наложение пиков ацетиленовых и диеновых углеводородов на пики других углеводородов. Так, определение состава пентан-амиленовой фракции, жидких продуктов пиролиза требует сопоставительного анализа на нескольких насадочных колонках. Капиллярная колонка HP-1 длиной 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщиной слоя неподвижной фазы 0,5 мкм позволила определить состав пентан-амиленовой фракции и продуктов пиролиза с отдельным определением углеводородов от C₃ до C₁₀. Причем стало возможным разделение насыщенных и ненасыщенных углеводородов (цис- и транс-измеров) с одинаковым групповым составом, а также разделение ароматических углеводородов от других углеводородов. Также для анализа газообразных углеводородов, таких как этилен, бутан-бутадиеновая фракция взамен насадочной колонки с окисью алюминия, обработанной гидрокарбонатом натрия с длиной не менее 6 м, может быть использована капиллярная колонка HP-PLOT Al₂O₃ (KCl). Эта колонка (длина 50 м, внутренним диаметром 0,32 мм и толщина пленки 8 мкм) позволяет отдельно определить в этиленовом продукте пропилен и бутадиены, а также цис- и транс-изомеры C₄. Причем на пламенно-ионизационном детекторе возможно определение микроколичеств примесей этих компонентов в этилене, а в бутан-бутадиеновой фракции стало возможным отделение изобутилена от транс-бутилена, что проблематично осуществить на насадочных колонках.

В настоящее время капиллярные колонки, несмотря на их высокую стоимость по сравнению с насадочными колонками, успешно используются для разделения смесей углеводородов, спиртов, альдегидов, сложных эфиров, позволяют расширить круг исследований и возможностей благодаря высокой разделительной способности компонентов смесей с большим количеством индивидуальных веществ.

Список литературы

1. Хайвер К. Высокоэффективная газовая хроматография. – М.: Мир, 1988.
2. Тесаржик К., Комарек К. Капиллярные колонки в газовой хроматографии. – М.: Мир, 1987.

Получено 2.06.2011