

固相萃取/气相色谱-质谱分析催化裂化柴油中的含氮化合物

史得军*, 陈菲, 梁迎春, 修远, 喻昊, 霍明辰, 孙新婵

(中国石油石油化工研究院, 北京 102206)

摘要: 采用固相萃取技术分离富集催化裂化柴油中的中性和碱性含氮化合物, 优化了洗脱溶剂的种类及用量, 并考察了分离方法的回收率和重复性。结果表明, 二氯甲烷和丙酮-二氯甲烷可以有效分离富集柴油中的中性和碱性含氮化合物; 固相萃取法的回收率高达99.5%, 3次分离实验结果的相对标准偏差均小于4%。分离后的组分采用气相色谱-质谱(GC-MS)定性, 数据表明, 催化裂化柴油中的中性含氮化合物主要为C0~C3-吲哚及C0~C5-咔唑, 碱性含氮化合物主要为C1~C4-苯胺及C0~C2-喹啉。采用气相色谱-氮化学发光检测器对含氮化合物进行定量, 发现中性含氮化合物占已定性含氮化合物总量的96.6%; 咔唑类含氮化合物的含量最高, 占已定性含氮化合物总量的64.3%; 从化合物结构上看, 化合物含量随着甲基取代基数目的增多呈先增加后降低的趋势。该方法可用于催化裂化柴油中含氮化合物的类型分布分析。

关键词: 含氮化合物; 气相色谱; 固相萃取; 柴油; 气相色谱-质谱

中图分类号: O657.71; O622.6 文献标识码: A 文章编号: 1004-4957(2018)12-1490-05

Determination of Nitrogen Compounds in Fluid Catalytic Cracking Diesel by Gas Chromatography - Mass Spectrometry with Solid Phase Extraction

SHI De-jun*, CHEN Fei, LIANG Ying-chun, XIU Yuan, YU Hao, HUO Ming-chen, SUN Xin-chen

(Petrochemical Research Institute of PetroChina, Beijing 102206, China)

Abstract: A method of gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS) with solid phase extraction was developed for the determination of nitrogen compounds in fluid catalytic cracking (FCC) diesel fraction. The neutral and alkaline nitrogen compounds in FCC diesel fraction were separated and concentrated by solid phase extraction (SPE) technique. The type and dosage of different elution solvents were optimized. It was found that dichloromethane and acetone - dichloromethane could effectively separate the neutral and alkaline nitrogen compounds in FCC diesel. The recovery and repeatability of the SPE method were investigated. Results showed that the recovery of the separation method was as high as 99.5%, and the relative standard deviations for the repeatability results of three separation experiments were less than 4%. The separated components were confirmed by gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS). It was revealed that neutral nitrogen compounds generally consisted of C0 - C3 indoles and C0 - C5 carbazoles, while alkaline nitrogen compounds were made up of C1 - C4 anilines and C0 - C2 quinolines. The quantitation on nitrogen compounds was carried out by gas chromatography with nitrogen chemiluminescence detector (GC - NCD). Results showed that 96.6% of the identified compounds in FCC diesel attributed to the neutral compounds, in which the content of carbazoles was the highest, accounting for 64.3% of the total of the qualified nitrogen compounds. From the aspect of compound structure, the content of nitrogen compounds increased first and then decreases with the increase of the number of methyl substituents. In general, this method could be used in the analysis on the type distribution of nitrogen compounds in FCC diesel fraction.

Key words: nitrogen compounds; gas chromatography; solid phase extraction; diesel; gas chromatography - mass spectrometry

收稿日期: 2018-04-27; 修回日期: 2018-06-20

基金项目: 中石油集团科技部项目(2017B-2003)

* 通讯作者: 史得军, 博士, 工程师, 研究方向: 油品分子组成的分析方法开发, E-mail: shidejun163@163.com

柴油中含氮化合物有以下危害：在柴油储存过程中，含氮化合物易氧化形成胶质、沉渣，影响柴油的稳定性^[1]；燃烧时产生的氮氧化物是机动车排放的主要大气污染物之一^[2]；加工过程中易造成催化剂中毒，并会降低加氢脱氮工艺的深度^[3-4]。因此，脱除柴油中的含氮化合物对于提升油品质量非常关键。脱除含氮化合物之前先对其类型、分布及含量进行分析，再采用相应的脱氮工艺是较为合理的方式^[5]。随着加工工艺的升级，测定总氮含量已不能满足脱氮工艺的需求，含氮化合物的分子组成成为炼油工作者更加关心的数据信息。

柴油中的含氮化合物含量较低，总含量在数十到数千 mg/L 之间。采用气相色谱-质谱(GC-MS)直接分析柴油中含氮化合物的形态时，受烃类化合物的干扰十分严重，无法准确定性定量；而气相色谱/氮化学发光检测器(GC/NCD)无结构解析功能，很难进行定性分析^[6-7]。先对柴油中的含氮化合物进行分离、富集，再采用色谱、质谱仪器进行定性定量分析可有效解决上述问题。梁咏梅等^[8]采用酸萃取的方法分离催化裂化柴油中的碱性含氮化合物并采用 GC-MS 定性分析，得到了碱性含氮化合物的类型分布。但酸萃取法存在溶剂用量大、操作复杂、回收率低等缺点，且不能分离中性含氮化合物。固相萃取是基于液相色谱分离机理的样品预处理技术，具有操作简单、选择性高、重现性好等特点。Wiwel 等^[9-10]采用以纯硅胶为固定相的固相萃取法分离富集了轻、重柴油中的含氮化合物，并采用气相色谱/原子发射光谱检测器(GC/AED)、GC-MS 进行分析，得到了含氮化合物的详细组成。但该方法的处理量低，溶剂用量较大，且洗脱溶剂苯的毒性较大。国内也有学者^[11-12]采用柱层析法对催化裂化柴油中的含氮化合物进行分离、富集，但该方法存在固定相和溶剂用量大、分离步骤多等问题。

本文通过优化洗脱溶剂的种类和用量，建立了分离富集催化裂化柴油中碱性和中性含氮化合物的固相萃取法，并采用 GC-MS、GC/NCD 进行定性定量分析，实现了含氮化合物的分子组成表征。所建立的方法分离、富集过程简单快速、回收率高、重复性好，测定结果准确、可靠，可作为日常分析方法用于含氮化合物的类型分布表征。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

正己烷、二氯甲烷(分析纯，国药集团化学试剂有限公司)；二溴喹啉(分析纯，日本 TCI 公司)；邻/间苯胺、喹啉、吡啶、吡咯(分析纯，沃凯科技有限公司)。7890A GC-5975C MS 带 FID 检测器、7890A GC-255 NCD(美国安捷伦公司)。柴油样品：乌石化催化裂化柴油，由中国石油石油化工研究院提供。

1.2 色谱条件

1.2.1 GC-MS 条件 HP-PONA 毛细管色谱柱(50 m × 0.2 mm × 0.5 μm)；升温程序：初温 120 °C，以 4 °C/min 升至 270 °C，保持 10 min；载气为高纯氮气，恒流 0.9 mL/min；进样口温度 280 °C，分流比 30 : 1，进样量 2 μL。质谱条件：EI 电离源(70 eV)，离子源温度 230 °C，四极杆温度 130 °C，全扫描质量范围 30~500 u，接口温度 300 °C，溶剂延迟 4 min。FID 检测器温度 350 °C，空气流量 300 mL/min，氢气流量 30 mL/min。

1.2.2 GC/NCD 条件 HP-PONA 毛细管色谱柱(50 m × 0.2 mm × 0.5 μm)；升温程序：初温 120 °C，以 4 °C/min 升至 270 °C，保持 10 min；载气为高纯氮气，恒流 0.8 mL/min；进样口温度 280 °C，分流比 30 : 1，进样量 2 μL。NCD 燃烧器温度 930 °C；氢气流量 5 mL/min；氧气流量 10 mL/min。

1.3 固相萃取分离方法

将 150 °C 活化 2 h 的 74~150 μm 硅胶和 400 °C 活化 5 h 的 74~150 μm 中性氧化铝以中性氧化铝质量分数为 30%~50% 的比例与硅胶混合均匀作为固定相，取 3~5 g 固定相填装于柱中，制成固相萃取小柱。洗脱流程见图 1。其中第一洗脱溶剂用量为 7~12 mL，第二洗脱溶剂用量为 13~18 mL，第三洗脱溶剂用量为 14~19 mL。分离完成后将 3 个组分经氮气吹扫浓缩至 0.5~1.0 mL 后进行分析。

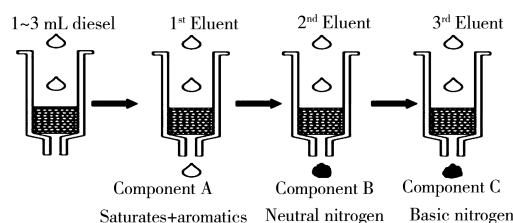


图 1 柴油中含氮化合物的固相萃取流程
Fig. 1 Extraction scheme of nitrogen compounds in FCC diesel

2 结果与讨论

2.1 固相萃取洗脱条件的优化

2.1.1 第一洗脱溶剂的选择 第一洗脱溶剂用于洗脱柴油中的饱和烃及芳烃。根据溶剂的极性差异,分别选择正己烷-二氯甲烷(体积比3:1)、正己烷-二氯甲烷(体积比3:2)作为第一洗脱溶剂。采用第一洗脱溶剂分别冲洗固相萃取小柱得到组分 A,浓缩后采用 GC/NCD 进行分析。结果显示,以正己烷-二氯甲烷(3:2)冲洗固相萃取柱时,组分 A 中有明显的含氮化合物响应信号,表明该洗脱液的极性过大,将大量含氮化合物带入组分 A 中;而采用正己烷-二氯甲烷(3:1)冲洗固相萃取柱后,组分 A 中未出现含氮化合物的信号,可将饱和烃、芳烃与含氮化合物分离。因此确定以正己烷-二氯甲烷(3:1)为第一洗脱溶剂。

2.1.2 第二洗脱溶剂的选择 第二洗脱溶剂主要用于洗脱中性含氮化合物,通常选择极性相近、化学组成相似的二氯甲烷、1-氯丁烷、溴代乙烷、三氯乙烯作为第二洗脱溶剂。第一洗脱溶剂冲洗柴油中的饱和烃及芳烃后,再采用以上 4 种溶剂进行洗脱,所得组分采用 GC/NCD 分析(图 2)。在相同条件下,4 种溶剂均可将中性含氮化合物冲洗下来,但 1-氯丁烷、三氯乙烯洗脱液的色谱峰强度较低,表明两者的极性较弱,无法有效洗脱中性含氮化合物(图 2A);而以二氯甲烷为洗脱溶剂时,组分 C 中的咪唑类中性含氮化合物含量最低,其余 3 种溶剂洗脱的组分 C 中均含有大量的中性含氮化合物(图 2B),表明二氯甲烷极性适当,可以有效洗脱中性含氮化合物。因此选择二氯甲烷为第二洗脱溶剂。

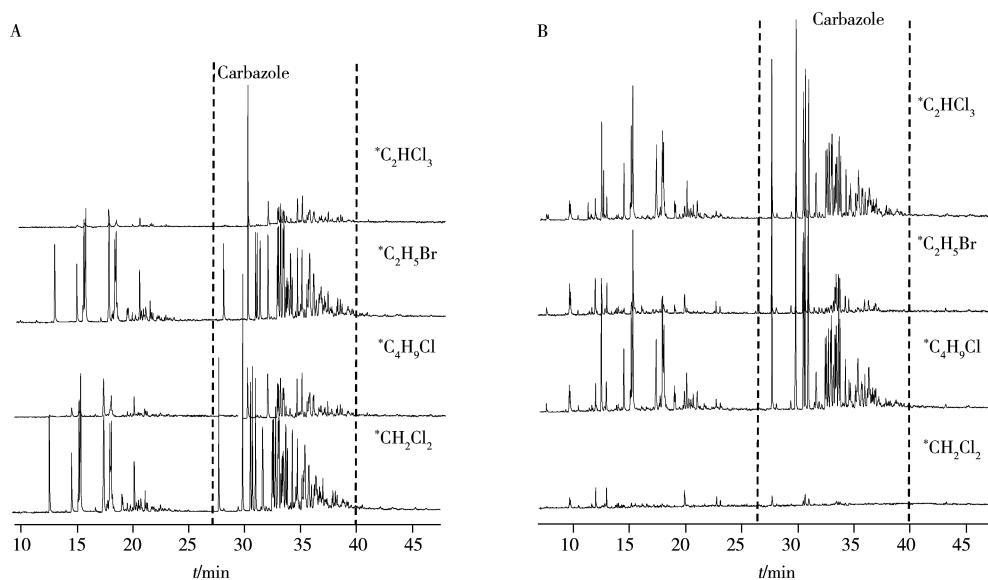


图 2 不同洗脱条件下组分 B(A) 和组分 C(B) 的 GC/NCD 色谱图

Fig. 2 GC/NCD chromatograms of component B(A) and component C(B) under different elution conditions

2.1.3 第三洗脱溶剂的选择 第三洗脱溶剂主要用于洗脱碱性含氮化合物。分别选择体积比均为 9:1 的二氯甲烷-乙醇、二氯甲烷-丙酮、二氯甲烷-乙腈作为第三洗脱溶剂,分离得到的组分 C 采用 GC-MS(FID) 进行分析,发现组分 C 中易混入含氧化合物。因此,采用组分 C 中 2,5-二甲基苯酚(2,5-DP)与 3-甲基苯胺(3-MA) 的 FID 峰面积比($S_{2,5-DP}/S_{3-MA}$) 作为评价指标,比值越低,表明组分 C 中含氧类化合物的含量越低,组分间交叉越小。结果显示,采用二氯甲烷-乙醇洗脱后组分 C 的 $S_{2,5-DP}/S_{3-MA}$ 比值为 13.87,说明所用洗脱溶剂的极性过强,会将大量的含氧化合物带入组分 C。而以二氯甲烷-丙酮、二氯甲烷-乙腈洗脱后组分 C 的 $S_{2,5-DP}/S_{3-MA}$ 比值分别为 0.73、0.59,表明经这两种洗脱溶剂洗脱后组分 C 中的含氧化合物较少。但由于二氯甲烷-乙腈作为洗脱溶剂时,乙腈在 NCD 上有响应造成干扰。因此,实验选择二氯甲烷-丙酮(9:1) 作为第三洗脱溶剂。

2.2 固相萃取方法的回收率

由于 NCD 对含氮化合物呈等摩尔响应、线性响应的特点,因此可以采用 NCD 检测器对分离富集前后的含氮化合物进行定量分析,进而考察固相萃取方法的回收率。取 1 mL 乌石化催化裂化柴油,加

入一定量的二溴喹唑内标进行 GC/NCD 分析, 计算柴油中含氮化合物的总量。按照已建立的固相萃取方法依次分离得到中性含氮化合物组分 B 和碱性含氮化合物组分 C, 加入内标二溴喹唑进行定量。两个组分中含氮化合物的量除以含氮化合物总量即为固相萃取方法的回收率。结果表明, 组分 B 中含氮化合物占总量的 95.4%, 组分 C 中含氮化合物占总量的 4.1%, 两个组分的总回收率达 99.5%, 表明该分离方法具有较高的回收率。

2.3 固相萃取方法的重复性

按照已建立的固相萃取法分离乌石化催化裂化柴油 3 次, 并进行 GC/NCD 分析。3 次固相萃取后组分 B、C 中含氮化合物含量的相对标准偏差(RSD)均小于 4%, 表明固相萃取法具有较好的重复性。

2.4 含氮化合物的 GC-MS 定性分析

固相萃取分离后的中性含氮化合物和碱性含氮化合物组分采用 GC-MS 进行分析, 通过质谱图解析、NIST 谱库检索、提取离子色谱图(EIC)、沸点规律及文献报道^[13]等进行定性。由于含氮化合物结构中均含有较稳定的共轭结构, 甲基、乙基取代含氮化合物的 EI 质谱图中的分子离子峰为基峰。例如, 喹唑类化合物可根据特征离子 m/z 167、181、195、209 的提取离子色谱图对喹唑、甲基喹唑、二甲基喹唑及三甲基喹唑进行定性分析。中性含氮化合物的总离子流色谱图见图 3A, 定性结果见表 1。中性含氮化合物主要为 C0~C3-吲哚及 C0~C5-喹唑; 未检出碱性含氮化合物, 说明本文建立的固相萃取法分离效果较好, 不同组分间的分离交叉量极低。碱性含氮化合物的色谱图见图 3B, 定性结果见表 2。碱性含氮化合物类型为 C1~C4-苯胺及 C0~C2-喹啉; 未检出中性含氮化合物, 说明本文建立的固相萃取法分离效果较好, 不同组分间分离交叉量极低。

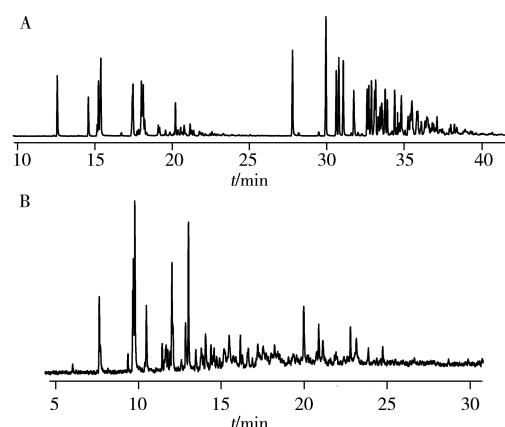


图3 催化裂化柴油中性含氮化合物(A)、碱性含氮化合物(B)的总离子流色谱图

Fig. 3 TIC spectra of neutral(A) and basic(B) nitrogen compounds

表1 催化裂化柴油中中性含氮化合物的定性结果

Table 1 GC-MS results of neutral compounds in FCC diesel

No.	t_R /min	Name	No.	t_R /min	Name
1	12.590	Indole(吲哚)	36	30.850	3-Ethylcarbazole(3-乙基喹唑)
2	14.385	7-Methylindole(7-甲基吲哚)	37	31.670	1,3-Dimethylcarbazole(1,3-二甲基喹唑)
3	14.861	2-Methylindole(2-甲基吲哚)	38	31.777	1,6-Dimethylcarbazole(1,6-二甲基喹唑)
4	14.920	3-Methylindole(3-甲基吲哚)	39	31.938	1,7-Dimethylcarbazole(1,7-二甲基喹唑)
5~7	15.057~15.224	Methylindole(甲基吲哚)	40~41	32.170~32.247	Dimethylcarbazole(二甲基喹唑)
8	16.954	2,6-Dimethylindole(2,6-二甲基吲哚)	42	32.295	Trimethylcarbazole(三甲基喹唑)
9~13	17.043~17.941	Dimethylindole(二甲基吲哚)	43	32.390	2,6-Dimethylcarbazole(2,6-二甲基喹唑)
14~26	18.446~21.758	Trimethylindole(三甲基吲哚)	44	32.526	Dimethylcarbazole(二甲基喹唑)
27~28	21.836~22.561	Unidentified(未定性)	45	32.663	2,7-Dimethylcarbazole(2,7-二甲基喹唑)
29	24.321	Tetramethylindole(四甲基吲哚)	46	32.800	1,2-Dimethylcarbazole(1,2-二甲基喹唑)
30	27.163	Carbazole(喹唑)	47	32.871	2,4-Dimethylcarbazole(2,4-二甲基喹唑)
31	29.155	1-Methylcarbazole(1-甲基喹唑)	48	33.002	2,5-Dimethylcarbazole(2,5-二甲基喹唑)
32	29.833	3-Methylcarbazole(3-甲基喹唑)	49~71	33.157~36.076	Trimethylcarbazole(三甲基喹唑)
33	29.993	2-Methylcarbazole(2-甲基喹唑)	72~87	36.255~38.092	Tetramethylcarbazole(四甲基喹唑)
34	30.303	4-Methylcarbazole(4-甲基喹唑)	88-92	38.508~39.008	Pentamethylcarbazole(五甲基喹唑)
35	30.796	1,8-Dimethylcarbazole(1,8-二甲基喹唑)			

表2 催化裂化柴油中碱性含氮化合物的定性结果

Table 2 GC-MS results of basic compounds in FCC diesel

No.	t_R /min	Name	No.	t_R /min	Name
1	7.827	<i>o</i> -/ <i>m</i> -Methylaniline(邻/间甲基苯胺)	13~16	11.870~12.857	Trimethylaniline(三甲基苯胺)
2	7.892	<i>p</i> -Methylaniline(对甲基苯胺)	17	13.262	2-Methylquinoline(2-甲基喹啉)
3	9.397	2-Ethylaniline(2-乙基苯胺)	18	13.476	Tetraaniline(四甲基苯胺)

(续表 2)

No.	t_R /min	Name	No.	t_R /min	Name
4	9.688	3, 4-Dimethylaniline(3, 4-二甲基苯胺)	19~22	13.743~14.260	Unidentified(未定性)
5~8	9.819~11.317	Dimethylaniline(二甲苯胺)	23~24	14.463~14.593	Methylquinoline(甲基喹啉)
9	11.442	Ethylmethylaniline(甲基乙基苯胺)	25	14.724	Unidentified(未定性)
10	11.543	Quinoline(喹啉)	26~30	15.123~17.293	Dimethylquinoline(二甲基喹啉)
11~12	11.626~11.769	Ethylmethylaniline(甲基乙基苯胺)			

2.5 含氮化合物的 GC/NCD 定量分析

采用 GC/NCD 对催化裂化柴油中的含氮化合物进行定量分析, 结果见表 3。由表 3 可知, 催化裂化柴油中含氮化合物以中性含氮化合物为主, 占已定性含氮化合物的 96.6%, 碱性含氮化合物仅占已定性含氮化合物的 3.4%; 从化合物类型看, 咪唑类含氮化合物的含量最高, 占已定性含氮化合物总量的 64.3%, 其次为吲哚类、苯胺类、喹啉类含氮化合物; 从化合物结构看, 所选催化裂化柴油样品中含氮化合物的含量随着甲基取代基数目的增多呈现先增加后降低的 γ 分布趋势^[14]; 咪唑类化合物以 C1~C2 烷基取代的化合物为主, 咪唑类化合物以 C1~C3 烷基取代的化合物为主。

表 3 乌石化催化裂化柴油中含氮化合物的定量结果

Table 3 Quantitative results of nitrogen compounds in FCC diesel

Compound	Content(mg/L)	Compound	Content(mg/L)
C1-Aniline	3.5	C2-Indole	133.9
C2-Aniline	9.9	C3-Indole	60.1
C3-Aniline	11.2	Carbazole	38.0
C4-Aniline	0.3	C1-Carbazole	149.9
Quinoline	0.8	C2-Carbazole	245.1
C1-Quinoline	5.8	C3-Carbazole	180.6
C2-Quinoline	3.2	C4-Carbazole	39.5
Indole	23.1	C5-Carbazole	3.9
C1-Indole	112.9		

3 结论

本文开发的固相萃取/气相色谱-质谱法可以快速分析柴油含氮化合物的组成, 其中固相萃取法的回收率高达 99.5%, 并具有分析周期短、溶剂用量少的优势, 可以解决目前酸萃取、柱色谱萃取方法分析周期长、溶剂用量大的问题。乌石化催化裂化柴油含氮化合物的分子类型分析结果表明, 催化裂化柴油中的含氮化合物主要为中性含氮化合物, 占已定性含氮化合物总量的 96.6%, 碱性含氮化合物仅占 3.4%。催化裂化柴油中含氮化合物的分子组成信息对于催化剂中毒原因剖析、催化剂孔道设计等具有重要的指导意义, 在催化裂化柴油二次加工工艺开发中具有较强的应用前景。

参考文献:

- [1] Bauserman J W, Mushrush G W, Hardy D R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2008**, 47(9): 2867-2875.
- [2] Cheng Y F, Zheng G J, Wei C, Mu Q, Zheng B, Wang Z B, Gao M, Zhang Q, He K B, Carmichael G, Ulrich P, Su H. *Sci. Adv.*, **2016**, 2(12): e1601530.
- [3] Sano Y, Choi K H, Korai Y, Mochida I. *Appl. Catal. B*, **2004**, 53(3): 169-174.
- [4] Sano Y, Choi K H, Korai Y, Mochida I. *Appl. Catal. B*, **2004**, 49(4): 219-225.
- [5] Wang Z J, Li Y, Cai T T. *Refin. Chem. Ind.* (王兆军, 李颖, 蔡婷婷. 炼油与化工), **2011**, (2): 1-3.
- [6] Peng Y, Zhang Z H, Liu Y F, Wang J, Tan Z Y, Xu X X, Mao R M, Zheng J G. *J. Instrum. Anal.* (彭莹, 张子豪, 刘莹峰, 王晶, 谭志毅, 徐晓霞, 毛容妹, 郑建国. 分析测试学报), **2017**, 36(4): 560-564.
- [7] Li Y H, Jiang Y B, Sun C, Zou Y. *J. Instrum. Anal.* (李延红, 姜元博, 孙策, 邹滢. 分析测试学报), **2013**, 32(11): 1316-1321.
- [8] Liang Y M, Liu W H, Shi Q, Liu Y F. *J. Instrum. Anal.* (梁咏梅, 刘文惠, 史权, 刘耀芳. 分析测试学报), **2002**, 21(1): 84-86.
- [9] Wiwel P, Knudsen K G, Zeuthen P, Whitehurst D D. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2000**, 39(2): 533-540.
- [10] Wiwel P, Hinnemann B, Hidalgo-Vivas A, Zeuthen P, Petersen B O, Duus J Ø. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2010**, 49(7): 3184-3193.
- [11] Zhang Y Q. *Pet. Process. Petrochem.* (张月琴. 石油炼制与化工), **2013**, 44(1): 41-45.
- [12] Jin Y, Han D Y, Cao Z B, Qiao H Y, Pang H Q. *J. Instrum. Anal.* (金阳, 韩冬云, 曹祖宾, 乔海燕, 庞海全. 分析测试学报), **2017**, 36(4): 484-489.
- [13] Su H H, Jiang N H, Ren D L. *Application of Organic Mass Spectrometry in Petrochemistry*. Beijing: Chemical Industry Press(苏焕华, 姜乃皇, 任冬苓. 有机质谱在石油化学中的应用. 北京: 化学工业出版社), **2010**: 243-245.
- [14] Zhang L, Hou Z, Horton S R, Klein M T, Shi Q, Zhao S Q, Xu C M. *Energy Fuels*, **2014**, 28(3): 1736-1749.