

催化柴油中含氮化合物类型分布的气相色谱分析方法^{*}

杨永坛

(中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院, 北京 100083)

摘要 :建立了催化柴油馏分中各种含氮化合物类型分布的气相色谱-氮化学发光检测分析方法,考察了色谱条件对各种含氮化合物分离的影响。采用 Al_2O_3 柱富集催化柴油中的含氮化合物,辅以气相色谱-质谱检测器以及部分含氮化合物标准样品对某催化柴油中的 80 多个含氮化合物进行了定性(或归类)。以 *N,N*-二甲基苯胺、三丁基胺、喹啉、吲哚、咔唑作为标准样品,考察了各种含氮化合物在氮化学发光检测器上的响应,以吲哚为参照,各含氮化合物的相对响应因子为 0.97 ~ 1.07,表明含氮化合物的响应与其类型无关。氮的质量浓度在 1.0 ~ 600 mg/L 范围内,含氮化合物的峰面积与质量浓度有良好的线性响应,线性相关系数达 0.998。催化柴油中几种含氮化合物(吲哚、 C_2 -吲哚、咔唑、1-甲基咔唑、1,8-二甲基咔唑)含量测定值的相对标准偏差均小于 8%。当信噪比(S/N)为 3 时,测得咔唑氮的检出限为 1.0 mg/L。苯胺、喹啉、吲哚、咔唑等 4 种含氮化合物的加标回收率为 89.5% ~ 99.8%。该方法可用于不同来源和不同加工工艺的柴油馏分中各种含氮化合物类型分布的研究。

关键词 :气相色谱-氮化学发光检测 ;气相色谱-质谱检测法 ;含氮化合物类型分布 ;柴油

中图分类号 :O658 文献标识码 :A 文章编号 :1000-8713(2008)04-0478-06 栏目类别 :研究论文

Distribution determination of nitrogen compounds in catalytic diesel oil using gas chromatography

YANG Yongtan

(Research Institute of Petroleum Processing, China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract : The method for the separation and determination of nitrogen compounds in catalytic diesel oil using gas chromatography-nitrogen chemiluminescence detection (GC-NCD) was established. The effects of the flow rate of carrier gas and oven temperature on the resolution were studied. More than 80 nitrogen compounds (such as aniline, alkyl anilines, quinoline, indole, alkyl indoles, carbazole, alkyl carbazoles) in catalytic diesel oil were enriched using an Al_2O_3 column and identified based on the retention time of some pure nitrogen compounds and the retention index of nitrogen compounds on GC-NCD. The relative standard deviations of the peak areas of main nitrogen compounds in catalytic diesel oil were lower than 8%. The detection limit ($S/N = 3$) for nitrogen of carbazole was 1.0 mg/L under the chosen conditions. The linear range of nitrogen was 1.0 – 600 mg/L for each nitrogen compound. The correlation coefficient was more than 0.998. The recoveries of four nitrogen compounds (aniline, quinoline, indole, carbazole) in catalytic diesel oil were in the range of 89.5% – 99.8%. The method can be applied for the determination of each nitrogen compound in different catalytic diesel oils.

Key words : gas chromatography-nitrogen chemiluminescence detection (GC-NCD); gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS); distribution of nitrogen compounds ; diesel oil

催化柴油中的氮含量一般在 20 ~ 1 000 mg/L 之间。由于柴油中高含量的氮会引起柴油颜色的变化,增加燃烧过程中氮氧化物的排放,易引起催化剂中毒等,因此降低柴油中的氮含量非常关键。结合催化柴油脱硫、脱氮工作的需要,建立柴油馏分中各

种含氮化合物的定性及定量方法,进一步研究不同来源及不同加工工艺的柴油馏分中各种含氮化合物的分布,为加氢脱硫、脱氮催化剂和相关工艺的研究与开发提供基础数据具有重要的意义^[1]。

采用气相色谱并结合选择性检测器是测定催化

柴油中各种含氮化合物分布的最有效方法之一。杨永坛等^[2]采用气相色谱-原子发射光谱检测器开展过相关工作,但仪器稳定时间长。气相色谱-氮化学发光检测器(GC-NCD)^[3-7]是近几年发展起来的一种新的色谱检测技术,具有对氮的线性响应及氮的响应不随含氮化合物的结构而变化的优点。国内已有采用气相色谱-硫化学发光检测器测定汽油、柴油馏分中含硫化合物类型分布的报道^[8,9],但尚未有关于柴油馏分中含氮化合物的氮化学发光检测分析方法及含氮化合物类型分布的报道。本工作借鉴含硫化合物的硫化学发光分析方法,采用PONA(甲基聚硅氧烷)柱分离,建立了催化柴油馏分中含氮化合物的氮化学发光分析方法,考察了各种色谱条件对柴油中各种含氮化合物分离的影响,对含氮化合物的色谱分析条件进行了优化。采用柱色谱分离法对柴油中的含氮化合物进行了富集,辅以气相色谱-质谱检测器(GC-MSD)并结合标准样品对柴油中的含氮化合物进行了定性。该方法可用于研究不同来源及不同加工工艺的柴油馏分中各种含氮化合物的分布,为柴油的加氢脱硫、脱氮催化剂和相关工艺的研究提供依据。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

PE Clarus 500-Sievers 255 NCD,配电子压力控制(EPC)的分流/不分流进样器(PE公司,美国)。Agilent GC 6890-5975 MSD,配EPC分流/不分流进样器,电子轰击源(EI源)。NIST标准谱图库(Agilent公司,美国)。所有含氮化合物标准样品均为分析纯。 Al_2O_3 (100~200目,青岛化工厂)。

1.2 标准溶液的配制

N,N-二甲基苯胺、三丁基胺、喹啉、吡啶的标准溶液用含10%甲苯的异辛烷配制,吡啶的标准溶液用乙醇配制。

1.3 催化柴油中含氮化合物的富集

参考文献[10],采用固相萃取法对柴油中的含氮化合物进行富集。采用内填充100~200目 Al_2O_3 的玻璃柱富集。使用前, Al_2O_3 在200℃下活化处理3 h。称取约20 g的 Al_2O_3 ,用正己烷润湿,采用湿法装柱,填装 Al_2O_3 的高度为40 cm,玻璃柱长50 cm,内径1 cm。

称取约1 g某催化柴油,用滴管从 Al_2O_3 柱的顶部加入样品,加入25 mL正己烷淋洗,收集正己烷淋出液于100 mL锥形瓶内;再加入50 mL苯,收集苯淋出液于另一个100 mL锥形瓶内;然后加入

70 mL氯仿(含0.75%甲醇),并收集其淋出液于又一个100 mL锥形瓶中。

用减压蒸馏仪将上述3个锥形瓶中的溶剂蒸发至近干(约0.5 mL),分别直接转移至2 mL的色谱进样瓶中,再分别用微量正己烷、苯、氯仿润洗相应的锥形瓶2~3遍,将溶剂转移至对应的2 mL色谱进样瓶中,在通风橱内放置或通入氮气,使色谱进样瓶内的溶剂挥发至0.5 mL,待进样分析用。

1.4 实验条件

1.4.1 GC-NCD 条件

GC条件:实验所用分离柱为PONA柱(50 m×0.20 mm×0.5 μm,美国PE公司),将分离柱直接接到氮化学发光检测器上。柱温升温程序:初始温度120℃,以1.5℃/min的速率升至270℃,保持10 min。进样器温度300℃。高纯氦气(99.999 9%)为载气,恒流操作,流速为0.8 mL/min。进样量0.5 μL,分流比50:1。

NCD条件:检测波长255 nm,燃烧器温度950℃,氢气、氧气用净化器净化,氢气流速为5 mL/min,氧气流速为12 mL/min。检测器内空气控制器的压力为34.5 kPa。数据采集速率为5 Hz。

1.4.2 GC-MS 条件

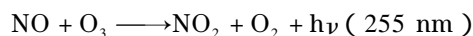
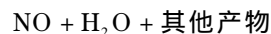
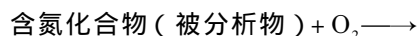
GC条件:实验所用分离柱为聚甲基硅氧烷柱(60 m×0.25 mm×0.25 μm,美国J&W公司),将分离柱直接接到质谱检测器上。柱温升温程序:初始温度120℃,以1.5℃/min的速率升至270℃,保持10 min。进样器温度330℃。高纯氦气(99.999 9%)为载气,恒压操作,柱前压为124.10 kPa。进样量0.2 μL,分流比50:1。

MSD条件:检测器温度250℃,质量扫描范围为 m/z 33~450,溶剂延迟时间为7 min。

2 结果与讨论

2.1 NCD 的检测原理

从色谱柱流出的含氮化合物,在富氧状态下生成一氧化氮后,由真空泵将其送入到有过量臭氧的化学反应池内,臭氧与一氧化氮反应(发光反应),在255 nm发出荧光(见下列化学反应式),用光电倍增管检测化学反应产生的光的强度,从而得到含氮化合物的信号。



2.2 分离条件的优化

以某典型的催化柴油作为试样,考察柱温、升温速率、进样量对柴油馏分中各种含氮化合物分离的

影响。柱的初始温度越低,分离度和柱效越高,但分析时间延长;初始温度为 120 ℃ 时,各组分得到了较好的分离。考察了不同的升温速率(1,1.5,2 ℃/min)的影响。实验结果表明,升温速率低,分离度大,但分析时间延长;升温速率为 1.5 ℃/min 时,各种含氮化合物,尤其是在加氢脱氮过程中所关心的 C₂-咔唑类化合物基本可达基线分离。在实验中,应根据柴油中氮的含量选择合适的进样体积。本文选择进样量 0.5 μL,分流比 50:1。

2.3 不同含氮化合物在氮化学发光检测器上的响应因子

在选定的色谱条件下,研究了柴油馏分中常见的 5 种含氮化合物标准样品(*N,N*-二甲基苯胺、三丁胺、喹啉、吲哚、咔唑)在氮化学发光检测器上的响应。以配制的测试混合物作为测试样,所有含氮化合物的峰形对称。测试样中每种含氮化合物的相对响应因子按下式计算:

$$R_m = \frac{C_n \times A_r}{C_r \times A_n} \qquad (1)$$

其中: *R_m* 为被测含氮化合物的相对响应因子, *C_n* 为以氮计的含氮化合物的浓度, *A_n* 为含氮化合物的峰面积, *C_r* 为以氮计的参考含氮化合物的浓度, *A_r* 为参考含氮化合物的峰面积。

以吲哚为参考, *N,N*-二甲基苯胺、三丁基胺、喹啉、咔唑化合物响应因子为 0.97 ~ 1.07,相对偏差为 -3% ~ 7%(见表 1)。由表 1 可看出:含氮化合物在氮化学发光检测器上的响应因子不因含氮化合物的类型而变化,即响应因子与含氮化合物的类型无关,因而可利用某一含氮化合物实现柴油馏分中所有含氮化合物的定量。

2.4 催化柴油中含氮化合物的定性

催化柴油中含氮化合物的定性比催化柴油中含

表 1 含氮化合物的相对响应因子(*R_m*)

Table 1 Relative response factors (*R_m*) for given nitrogen compounds

Nitrogen compound	Concentration ¹⁾ / (mg/L)	Peak area	<i>R_m</i>	Relative deviation/%
Dimethylaniline	30.37	8982.6	0.97	-3
Trimethylaniline	15.81	4318	1.05	+5
Quinoline	37.57	10358	1.04	+4
Indole	28.44	8155.3	1.00	0
Carbazole	15.95	4274	1.07	+7

1) The concentrations of nitrogen compounds were calculated as nitrogen.

硫化化合物的定性更复杂,这是由于柴油中的氮含量通常要比硫含量低一个数量级,且同分异构体的数目较多(如 C₂-咔唑可能的异构体有 20 种,包括 4 种乙基和 16 种二甲基取代的咔唑类化合物),使各种含氮化合物很难达到基线分离。本文采用 Al₂O₃ 柱富集含氮化合物,并辅以气相色谱-质谱定性。

2.4.1 Al₂O₃ 柱得到的淋洗液

采用“1.4.1”节的色谱条件分析 Al₂O₃ 柱得到的正己烷淋洗液、苯淋洗液、氯仿淋洗液。结果表明:正己烷淋洗液和苯淋洗液中无含氮化合物,氯仿淋洗液中含有大量的含氮化合物。这表明:含氮化合物被富集到了氯仿淋洗液中,同时大部分烃类化合物被淋洗到正己烷淋洗液和苯淋洗液中,催化柴油中的含氮化合物已与大部分烃类化合物分离。因此,采用气相色谱-质谱检测器仅分析氯仿淋洗液中的含氮化合物,便可得到催化柴油中含氮化合物的信息。

2.4.2 催化柴油氯仿淋洗液中含氮化合物的气相色谱-质谱分析

采用“1.4.2”节的气相色谱-质谱条件分析氯仿淋洗液。图 1 为氯仿淋洗液的总离子流图,图 2 为部分含氮化合物的质谱图。

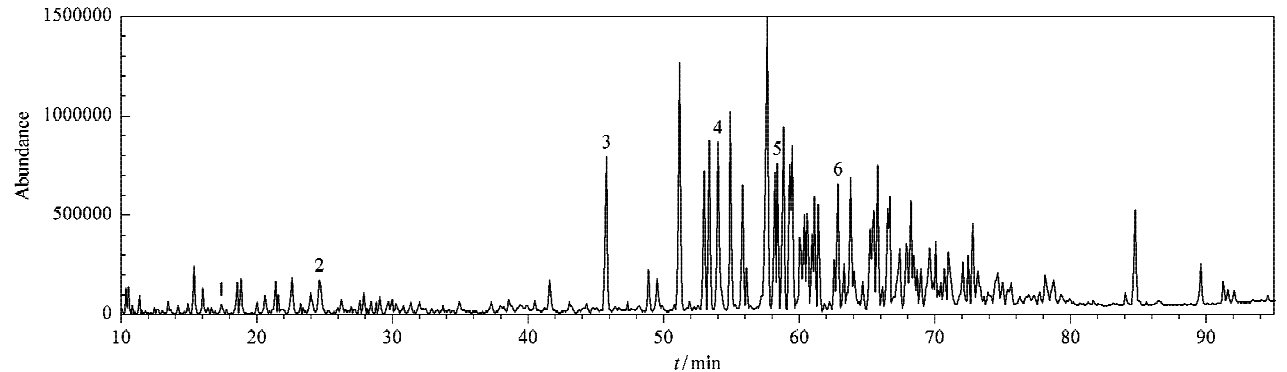


图 1 催化柴油中含氮化合物的总离子流图

Fig. 1 Total ion current chromatogram of catalytic diesel oil containing nitrogen compounds

1. methylquinoline ;2. dimethylindole ;3. carbazole ;4. methylcarbazole ;5. C₂-carbazole ;6. C₃-carbazole.

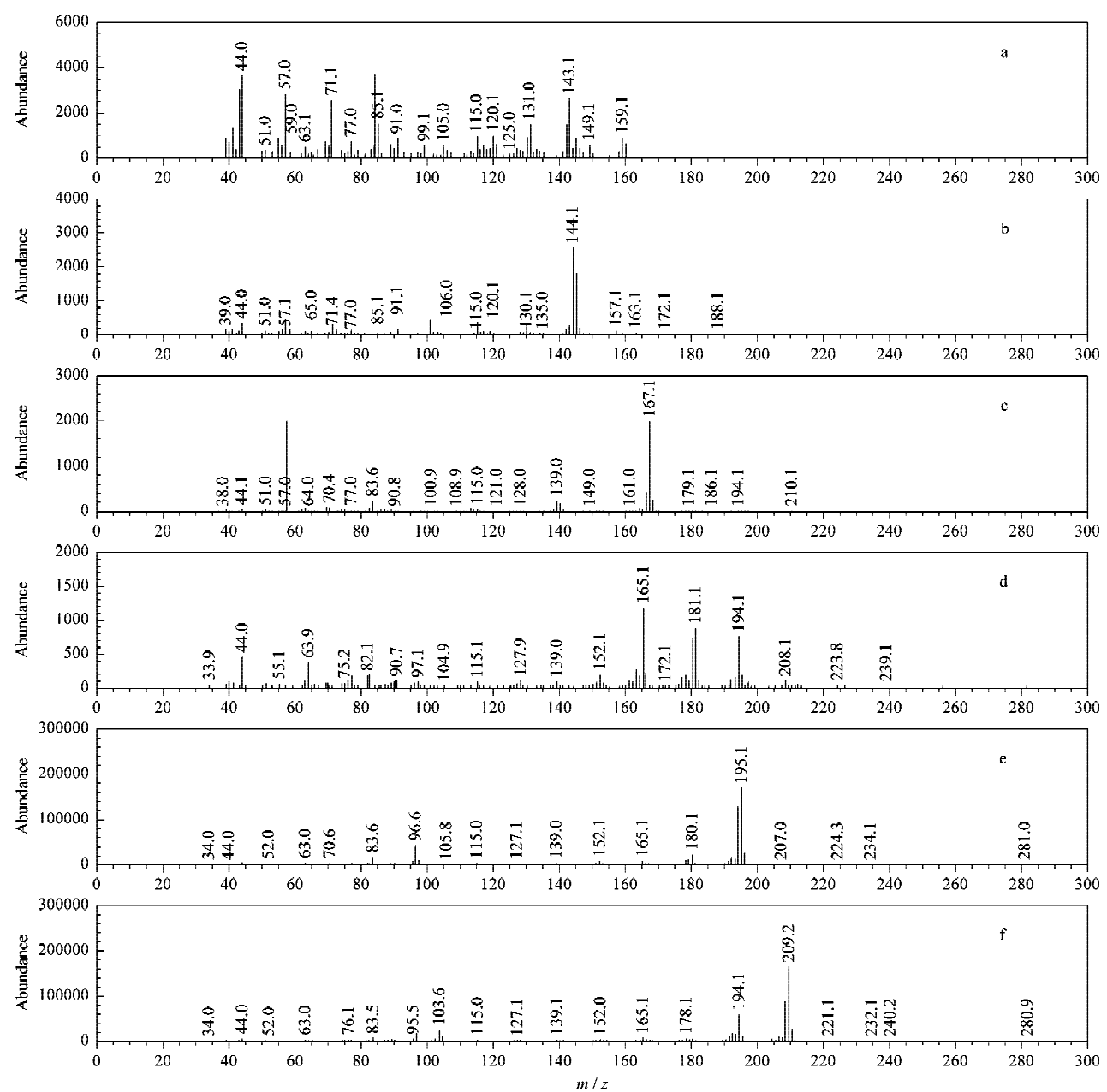


图 2 催化柴油中主要含氮化合物的质谱图
Fig. 2 Mass spectra of main nitrogen compounds in catalytic diesel oil
a. methylquinoline ; b. dimethylindole ; c. carbazole ; d. methylcarbazole ; e. C_2 -carbazole ; f. C_3 -carbazole.

采用 NIST 标准谱图库检索出主要的含氮化合物。结果表明 :柴油馏分中的含氮化合物主要为咪唑类化合物 ,保留时间为 45.886 min 的色谱峰为咪唑 ,保留时间为 54.215 min 的色谱峰为甲基咪唑 ,保留时间为 58.534 min 的色谱峰为 C_2 -咪唑。采用此方法可对柴油中的主要咪唑类化合物进行定性。在咪唑之前的色谱峰主要为吡啶、苯胺、喹啉类化合物。采用 NIST 谱图库 ,也可检出甲基吡啶、二甲基吡啶、甲基喹啉等化合物。

2.4.3 催化柴油中含氮化合物的定性结果

根据文献报道的部分定性结果^[2,3] ,利用现有的一些含氮化合物标准样品 ,参照含氮化合物的沸

点变化规律 ,并根据气相色谱-质谱的检索结果 ,对某催化柴油中的 80 多个含氮化合物进行了定性 (或归类)。图 3 为该典型催化柴油中含氮化合物的 GC-NCD 图。表 2 为该催化柴油中各种含氮化合物的定性结果。

从图 1、图 2 及表 2 可知 :催化柴油中的含氮化合物主要为吡啶类、苯胺类、喹啉类和咪唑类化合物。咪唑类化合物一般占催化柴油的 80% ~ 90% (以氮含量计) ;吡啶类、苯胺类及喹啉类化合物占 10% ~ 20% ,其中在吡啶类、苯胺类及喹啉类化合物中 ,又以吡啶类化合物为主 ,即催化柴油中主要以非碱性的含氮化合物为主。

表 2 催化柴油中各种含氮化合物的定性表

Table 2 Identified results for nitrogen compounds in catalytic diesel oil

t_R /min	Nitrogen compound	Identified methods	t_R /min	Nitrogen compound	Identified methods
8.17	aniline	SS	64.05	C ₂ -carbazole	RI
9.42	methylaniline	GC-MS	64.62	1 β -DMCB	GC-MS , RI
9.52	methylaniline	GC-MS	64.88	C ₂ -carbazole	GC-MS , BP
9.98	methylaniline	GC-MS	66.46	1 β -DMCB	GC-MS , BP
12.52	C ₂ -aniline	GC-MS	67.03	1 β -DMCB	GC-MS , BP
12.69	C ₂ -aniline	GC-MS	67.27	1 β -DMCB	GC-MS , BP
12.75	C ₂ -aniline	GC-MS	67.67	1 β -DMCB	GC-MS , BP
13.00	C ₂ -aniline	GC-MS	68.18	3 β and 2 β -DMCB	GC-MS , BP
13.10	C ₂ -aniline	GC-MS	68.95	3 β and 2 β -DMCB	GC-MS , BP
17.09	quinoline	SS	69.58	2 β and 1 β -DMCB	GC-MS , BP
18.15	C ₃ -aniline	BP , RI	69.23	2 β and 2 β -DMCB	GC-MS , BP
19.18	indole	SS	69.47	C ₂ -carbazole	GC-MS
19.58	C ₃ -aniline	GC-MS	69.84	C ₂ -carbazole	GC-MS
19.94	C ₃ -aniline	GC-MS	71.30	C ₂ -carbazole	GC-MS
20.96	C ₃ -aniline	GC-MS	71.40	1 β β -TMCB	GC-MS
21.44	C ₃ -aniline	GC-MS	71.70	C ₃ -carbazole	GC-MS
21.83	C ₃ -aniline	GC-MS	72.72	3 β -DMCB	GC-MS
22.23	methylquinoline	GC-MS	72.90	1 β β -TMCB	GC-MS , RI
23.21	7-methylindole	GC-MS	74.08	1 β β -TMCB	GC-MS
24.56	2 and 3-methylindole	GC-MS	74.38	C ₃ -carbazole	GC-MS
24.86	4 , 5 and 6-methylindole	GC-MS	74.66	C ₃ -carbazole	GC-MS
26.63	C ₂ -indole	GC-MS	75.45	C ₃ -carbazole	GC-MS
28.73	dimethylindole	GC-MS	76.33	C ₃ -carbazole	GC-MS
28.74	dimethylindole	GC-MS	76.81	C ₃ -carbazole	GC-MS
29.96	C ₂ -indole	GC-MS	77.16	C ₃ -carbazole	GC-MS
30.43	C ₂ -indole	GC-MS	77.41	C ₃ -carbazole	GC-MS
30.85	C ₂ -indole	GC-MS	77.95	C ₃ -carbazole	GC-MS
31.23	C ₂ -indole	GC-MS	78.15	C ₃ -carbazole	GC-MS
35.24	C ₃ -indole	GC-MS	78.36	C ₃ -carbazole	GC-MS
35.73	C ₃ -indole	GC-MS	78.60	C ₃ -carbazole	GC-MS
35.91	C ₃ -indole	GC-MS	78.80	C ₃ -carbazole	GC-MS
36.72	C ₃ -indole	GC-MS	78.95	C ₄ -carbazole	GC-MS
37.47	C ₃ -indole	GC-MS	79.49	C ₄ -carbazole	GC-MS
38.10	C ₃ -indole	GC-MS	79.60	C ₄ -carbazole	GC-MS
40.20	C ₄ -indole	GC-MS	79.79	C ₄ -carbazole	GC-MS
40.72	C ₄ -indole	GC-MS	80.19	C ₄ -carbazole	GC-MS
43.31	C ₄ -indole	GC-MS	80.58	C ₄ -carbazole	GC-MS
47.79	C ₄ -indole	GC-MS	80.90	C ₄ -carbazole	GC-MS
54.32	carbazole	GC-MS , SS	81.47	C ₄ -carbazole	GC-MS
59.93	1-methylcarbazole	GC-MS , RI	82.08	C ₄ -carbazole	GC-MS
61.72	3-methylcarbazole	GC-MS , RI	82.28	C ₄ -carbazole	GC-MS
62.11	2-methylcarbazole	GC-MS , RI	82.91	C ₄ -carbazole	GC-MS
62.80	4-methylcarbazole	GC-MS , RI	84.95	C ₄ -carbazole	GC-MS
62.95	C ₁ -carbazole	RI			

DMCB : dimethylcarbazole ; TMCB : trimethylcarbazole ; SS : standard sample ; RI : retention index ; BP : boiling point.

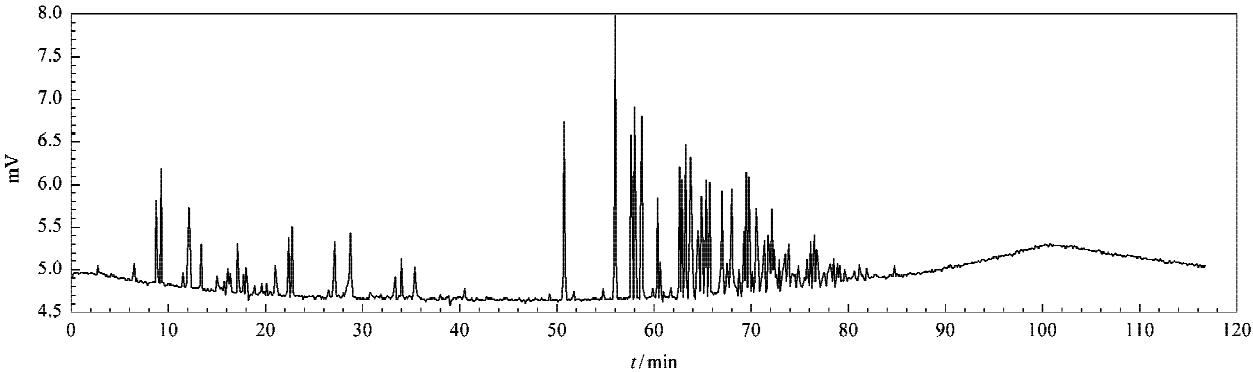


图 3 催化柴油中各种含氮化合物类型分布的 GC-NCD 图
Fig. 3 Chromatogram of nitrogen compounds in catalytic diesel oil

2.5 含氮化合物的响应与浓度的关系

由于所使用的氮化学发光检测器对含氮化合物的响应不依赖含氮化合物的类型而变化 ,因此可以某一种含氮化合物作为标准 ,定量测定催化柴油中各种含氮化合物的含量。柴油中的含氮化合物主要为咔唑类化合物 ,因此以咔唑为标准物 ,绘制标准曲线。以含氮量为 1.0 2.0 5.0 ,10 20 50 ,100 250 ,500 600 mg/L 的咔唑标准溶液作为试样液 ,在选定的条件下测定它们的峰面积。在 1.0 ~ 600 mg/L 浓度范围内呈较好的线性 ,线性相关系数达 0.998。

2.6 重现性与检测限

在选定的实验条件下 ,选择某典型柴油样品进行重现性实验。平行测定 7 次 ,柴油中人们较关心的几种含氮化合物(吲哚、C₂-吲哚、咔唑、1-甲基咔唑、1 ,8-二甲基咔唑)含量的相对标准偏差(RSD)均小于 8%(见表 3)。在该实验条件下 ,当信噪比(S/ N)为 3 时 ,咔唑氮的检出限为 1.0 mg/L。

表 3 催化柴油样品中主要含氮化合物的含量及测定的重现性(n = 7)

Nitrogen compound ¹⁾	Concentration ²⁾ / (mg/L)	RSD/%
Indole	3.09	7.2
C ₂ -Indole	4.00	5.3
CB	14.77	2.8
1-MCB	20.69	3.9
1 ,8-DMCB	8.49	3.4

1) CB : carbazole ; 1-MCB : 1-methylcarbazole ; 1 ,8-DM-CB : 1 ,8-dimethylcarbazole. 2) The concentrations of nitro-gen compounds were calculated as nitrogen.

2.7 回收率试验

在催化柴油样品中添加一定浓度的苯胺、喹啉、吲哚、咔唑的混合标准溶液 ,配制成一定浓度的测试液 ,按照本实验方法进行测定 ,平行测定 3 次 ,4 种含氮化合物的平均回收率为 89.5% ~ 99.8% ,结果见表 4。

表 4 4 种含氮化合物的加标回收率(n = 3)

Table 4 Spiked recoveries of four nitrogen compounds (n = 3)			
Nitrogen compound	Added/ (mg/L)	Found/ (mg/L)	Recovery/ %
Aniline	19.94	19.89	99.8%
	68.30	61.17	89.6%
	23.44	22.90	97.7%
Quinoline	80.08	72.28	89.5%
	18.99	18.52	97.5%
Indole	60.81	59.09	97.2%
	9.80	9.44	96.3%
Carbazole	34.09	31.05	91.1%

3 结论

建立了催化柴油中各种含氮化合物类型分布的 GC-NCD 分析方法。采用柱分离法对含氮化合物进行富集 ,辅以气相色谱-质谱法对柴油中的含氮化合物进行定性。采用该方法可研究不同来源柴油中各种含氮化合物的类型分布 ,为高效脱硫、脱氮催化剂和相关工艺的开发提供了基础数据。

参考文献 :

[1] Sumbogo Murti S D , Yang H , Choi K H , et al. Applied Ca-talysis A : General , 2003 , 252(2) : 331

[2] Yang Y T , Wang Z , Yang H Y , et al. Chinese Journal of Chromatography (杨永坛 ,王征 ,杨海鹰 ,等. 色谱) , 2004 , 22(5) : 500

[3] Shiraishi Y , Hirai T , Komasaawa I. Ind Eng Chem Res , 2001 , 40(15) : 3 398

[4] Briker Y , Ring Z , Iacchelli A , et al. Fuel , 2003 , 82(13) : 1 621

[5] Schafer S , Bonn B. Fuel , 2002 , 81(13) : 1 641

[6] Mao J , Pacheco C R , Traficante D D , et al. Fuel , 1995 , 74 (6) : 880

[7] Li M , Larter S R , Stoddart R , et al. Anal Chem , 1992 , 64 (13) : 1 337

[8] Yang Y T , Wang Z , Zong B N , et al. Chinese Journal of Chromatography (杨永坛 ,王征 ,宗保宁 ,等. 色谱) , 2004 , 22(3) : 216

[9] Yang Y T , Wang Z , Yang H Y , et al. Chinese Journal of An-alytical Chemistry (杨永坛 ,王征 ,杨海鹰 ,等. 分析化学) , 2005 , 33(11) : 1 517

[10] Wiwel P , Knudsen K , Zeuthen P , et al. Ind Eng Chem Res , 2000 , 39(2) : 533