

催化裂化柴油中芳胺类化合物组成分析

史 权¹, 徐春明¹, 赵锁奇¹, 刘耀芳¹, 刘凤利²

(1. 石油大学 重质油国家重点实验室, 北京 102200; 2. 大港石化公司, 天津 300280)

摘 要: 采用酸萃取方法分离出催化柴油中的碱性组分, 通过色谱 - 质谱 (GC - MS) 分析其组成。芳胺化合物是催化裂化柴油中碱性氮化物的主要成分, 与吡啶类化合物存在共逸出现象, 且具有相同的质谱特征, 利用胺类化合物能够与乙酸酐发生乙酰化反应的特性, 比较乙酰化前后化合物色谱保留时间和质谱图变化研究芳胺类化合物组成。结果表明, 催化裂化柴油中的芳胺类氮化物以 C₀ ~ C₄ 的烷基苯胺类为主, 鉴定了苯基苯胺、茛满胺、蔡胺、苄胺及菲胺等胺类化合物。

关键词: 柴油; 胺类化合物; 氮化物; 色谱; 质谱

中图分类号: O657. 63; TE626. 24 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004 - 4957(2004) 05 - 0100 - 03

Identification of Aromatic Amines in FCC Diesel Fuel

SHI Quan¹, XU Chun-ming¹, ZHAO Suo-qi¹, LIU Yao-fang¹, LIU Feng-li²

(1. State Key Laboratory for Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102200, China;

2. Dagang Petrochemical Company, Tianjin 300280, China)

Abstract: Basic nitrogen compounds extracted by acid from Dagang fluid catalytic cracking (FCC) diesel fuel were characterized by gas chromatography - mass spectrometry (GC - MS). Since both the aniline and pyridine homologous series were co-eluted, the selected ion chromatograms at m/z 93, 107, 121, ... cannot be identified by mass spectrometry. In view that amino-substituted aromatic hydrocarbons can be acetylated with acetic anhydride, and the acetylated aniline series exhibit higher retention indices and larger mass numbers, a comparison of the mass - spectra and chromatograms before and after acylation could identify the substituted aniline series. Hence acylation of the basic fraction of diesel fuel with acetic anhydride can be utilized to identify amino-substituted aromatic hydrocarbons without interference from heterocyclic nitrogen compounds and to solve the co-elution problem. The results showed that C₀ ~ C₄ alkyl-substituted aromatic amines are the major constituents of the basic fraction, among which aminonaphthalene, phenylaniline, aminoindane, aminofluorene, and aminophenanthrene were identified.

Key words: Diesel fuel; Amines; Nitrogen compounds; Chromatography; Mass spectrometry

催化裂化柴油中的碱性氮化物含量不高, 主要为苯胺类化合物^[1]。碱性氮化物的含量虽然很小, 但它们的组成十分复杂, 关于碱性氮化物的研究文献很多^[2,3], 由于采用的分析手段和研究对象不同, 得到的结论也存在一定差异。

Pedley^[2]和 Dorbon^[3]等利用热离子 (NPD) 及质谱检测器分析催化裂化柴油馏分中的氮化物, 认为碱性氮化物只有苯胺类, 石油化工科学研究院^[4]对胜利催化裂化柴油的碱性氮化物进行过比较深入的研究, 分析出 7 类共 70 多种碱性氮化物。

催化裂化柴油中的酚类化合物存在与芳烃相一致的骨架结构, 前期研究表明催化裂化柴油中存在 1 ~ 4 环的酚类化合物^[5], 苯胺类化合物的结构特点与酚类非常相似, 在催化裂化柴油中是否存在多环芳胺类化合物至今没有研究报道。本文通过 GC - MS 对大港催化裂化柴油中的碱性氮化物进行深入研究, 分析碱性氮化物的类型及结构, 通过芳胺类化合物能够进行乙酰化反应的原理, 重点对胺类化合物的组成进行分析, 检测是否存在多环芳胺。

1 实验部分

1.1 仪器及条件

色谱 - 质谱联用仪: 美国 Finnigan 公司 SSQ710 型气相色谱 - 质谱联用仪。色谱条件: Simplicity-5

收稿日期: 2003 - 07 - 09; 修回日期: 2004 - 05 - 03

作者简介: 史 权 (1972 -), 男, 河南南阳人, 硕士, 助理研究员。

(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm) 毛细管气相色谱柱, 升温程序: 50 保持 1 min, 3 /min 升至 250 , 保持 5 min; 质谱条件: 电子能量 70 eV, 发射电流 200 μA, 倍增器电压 1 100 V, 质量范围 35 ~ 500 u, 扫描时间 1 s。

1.2 碱性氮化物的分离及乙酰化处理

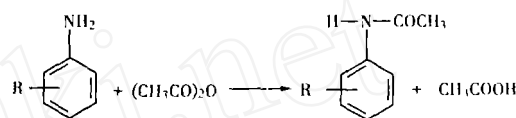
通过醋酸抽提法分离柴油中的碱性氮化合物。操作步骤如下:

取油样约 100 g 加入到装有 5.5 mol/L 酸溶液的烧杯中, 通过电磁搅拌器充分搅拌 10 min, 静置后分离出酸液, 重复 3 次, 合并酸液, 再将酸液用氢氧化钠溶液中和至弱碱性, 用二氯甲烷抽提 3 次, 将碱性氮化物从水相中抽出。合并 3 次抽出的二氯甲烷溶液后在旋转蒸发器上蒸去二氯甲烷, 得碱性氮化合物。

取碱性氮化合物约 1 mg 于 1.5 mL 试剂瓶中, 加入 20 μL 乙酸酐, 在室温下摇动 3 min, 即可进行色谱分析。

2 结果与讨论

苯胺系和吡啶系, 喹啉系和萘胺系分子离子峰系列出现重叠, 根据质谱图区分这些化合物的类型存在一定困难。为了分析芳胺类化合物是否存在以及它们的分布情况, 采用化学方法改变苯胺的分子结构, 从而消除它们受其它类型氮化合物的影响。苯胺类化合物易于发生酰化反应, 当苯胺与乙酸酐接触后, 发生化学反应如右所示:



苯胺系反应后生成乙酰化苯胺类化合物, 相对分子质量增大, 沸点相应升高, 在色谱图上的出峰位置后移, 这样不仅可以为吡啶类化合物分析提供便利, 而且可以通过反应前后化合物的相对分子质量变化, 更加准确地确认苯胺类化合物。图 1 是碱性含氮化合物乙酰化前后的总离子流色谱图, 乙酰化处理后, 胺类化合物在色谱图上流出时间延长, 原来与含量较高的苯胺类化合物共逸出而被掩盖的氮化物被分离出来。

苯胺类是含量最高的芳胺类化合物, 也是催化裂化柴油中碱性氮化合物的主要成分, 色谱 - 质谱鉴定出苯胺及其 C₁ ~ C₉ 烷基衍生物, 以 C₁ ~ C₄ 苯胺为主。从图 1a 可以看出, 催化裂化柴油中的碱性氮化合物组成十分复杂, 大量化合物异构体存在共逸出现象, 而且相对分子质量较大的化合物单体浓度很低, 很多化合物单体即使利用 GC - MS 也很难区分。许多不同类型氮化合物的特征离子又重叠严重, 因此不能简单通过质量色谱图确定多环芳胺是否存在。

萘胺的相对分子质量为 143, 其分子结构稳定, EI 谱图上一定会有较强的分子离子峰, 即 m/z 143 质量色谱图上应该找到萘胺的谱峰, 而 m/z 143 正好是甲基喹啉的特征峰, 在没有色谱保留数据的情况下 m/z 143 质量色谱图不能区分甲基喹啉和萘胺, 大港催柴碱性氮化物 m/z 143 质量色谱图见图 2a, 根据质量色谱图系列和色谱保留指数, 不难断定左侧一系列较高的色谱峰是石油中普遍存在的甲基喹啉, 右边两个色

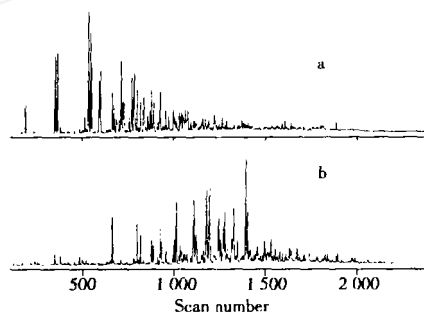


图 1 碱性氮化物乙酰化前后总离子流色谱图
Fig. 1 Total ion chromatograms of basic nitrogen compounds before and after their derivatization
a. basic nitrogen compounds; b. derivatized basic nitrogen compounds

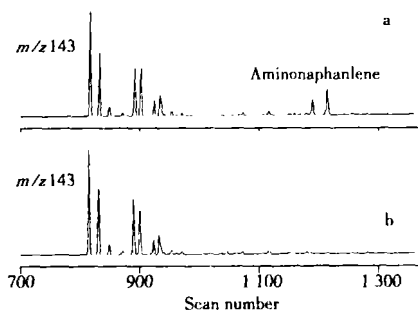


图 2 乙酰化反应前后碱性氮化物 m/z 143 质量色谱图

Fig. 2 Mass chromatograms (m/z 143) of basic nitrogen compounds before and after their acetylation
a. original basic nitrogen compounds (BNC); b. acetylated BNC

谱峰可能是甲基喹啉的异构体或萘胺(也有可能是其它化合物的碎片离子)。

由于萘胺也具有与乙酸酐发生乙酰化反应的特性,为确定图 2a 中两个色谱峰是否为萘胺,在相同保留时间绘出乙酰化处理后的质量色谱图,图 2b,可以看到对应的两个色谱峰不见了。同时在色谱高温区, m/z 185 质量色谱图上出现了两个色谱峰,峰形与图 2a 中的色谱峰形非常相似,而这两个色谱峰在未乙酰化的样品中不存在,这说明两个色谱峰对应化合物能够发生乙酰化反应。

以上分析表明两个色谱峰对应化合物在相对分子质量、与乙酸酐发生反应的现象、理论异构体数量、质谱图均与萘胺一致,因此确定它们是萘胺。

同样,根据在乙酰化前后,化合物丢失和出现相对应的原则,在分离出的碱性氮化合物中找到了苯基苯胺(联苯胺)、茛满胺、苈胺及苈(萸)胺类化合物,芳胺类化合物分子式为 $C_nH_{2n+z}N$ ($Z = -5, -7, -11, -13, -15$)。一般情况下石油组分的 Z 系列是连续的,但在本实验研究的样品中没有发现明显的 $Z = -9$ 系列。苈胺和苯基苯胺乙酰化前后的质谱图如图 3 示,芳胺类化合物特征离子系列及取代基碳分布见表 1。

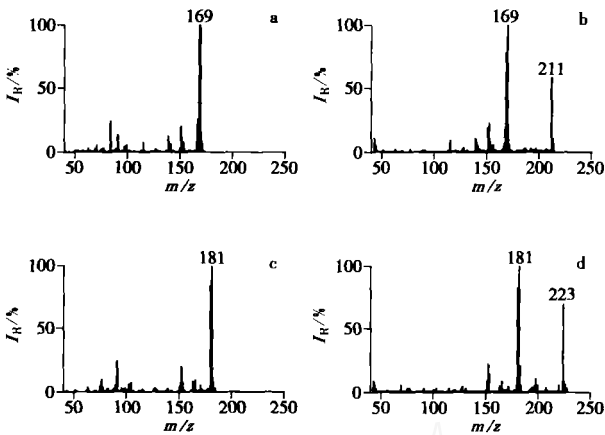


图 3 芳胺化合物乙酰化反应前后质谱图

Fig. 3 Mass spectra of aromatic amines before and after their acetylation

a. phenylamine (苯基苯胺); b. *N*-acetylphenylamine (乙酰化苯基苯胺); c. aminofluorene (苈胺); d. *N*-acetylamino fluorene (乙酰化苈胺)

表 1 芳胺氮化合物的类型

Table 1 The characteristic masses of aromatic amines

Compound type	Molecular formula	Molecular ions	Alkyl carbon number
Anilines (苯胺类)	$C_6H_{2n-5}N$	93, 107 ..., 219	$C_0 \sim C_9$
Aminonaphthalene (萘胺类)	$C_{10}H_{2n-11}N$	143, 157 ..., 199	$C_0 \sim C_4$
Phenylanilines (苯基苯胺类)	$C_{12}H_{2n-13}N$	169, 183, 197	$C_0 \sim C_2$
Aminofluorene (苈胺类)	$C_{13}H_{2n-15}N$	181, 195, 209	$C_0 \sim C_2$
Aminophenanthrene (苈胺类)	$C_{14}H_{2n-17}N$	193, 207	$C_0 \sim C_1$
Aminoindane (茛满胺类)	$C_{11}H_{2n-7}N$	133, 147 ..., 189	$C_0 \sim C_4$

3 结 论

胺类含氮化物在催化裂化柴油中含量虽少,但组成十分复杂,在酸萃取馏分中不仅鉴定出了 $C_0 \sim C_9$ 苯胺类,还发现了 $C_0 \sim C_4$ 萘胺类、 $C_0 \sim C_2$ 苯基苯胺类、 $C_0 \sim C_2$ 苈胺类、 $C_0 \sim C_1$ 苈胺类及 $C_0 \sim C_4$ 茛满胺类等 1~3 环的芳胺类化合物。

参考文献:

[1] 刘长久. 石油和石油产品中非烃混合物[M]. 北京: 中国石化出版社, 1992. 382 - 445.
[2] DORBON M, SCHMITTER J M, GARRIGUES P, et al. Distribution of carbazole derivatives in petroleum[J]. Org Geochem, 1984, 7(2): 111 - 120.
[3] YOICHI K, KOJI U, YUTAKA M, et al. Solvent extraction of nitrogen compounds from coal liquids[J]. Fuel, 1991, 70(6): 765 - 769.
[4] 石油化工科学研究院一室. 色谱/质谱联用分析胜利催化裂化柴油中碱性氮化物组成[J]. 石油炼制, 1979(11): 42 - 49.
[5] 史 权, 廖启玲, 梁咏梅. GC/MS 分析催化裂化柴油中的酚类化合物[J]. 质谱学报, 1999, 20(2): 1 - 10.