

На правах рукописи

ЕГАЗАРЬЯНЦ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ



ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НА
КАТИОНИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЯХ ГРУППОВОГО И
КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТЯНЫХ
ФРАКЦИЙ И ПРОДУКТОВ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

02.00.13 – Нефтехимия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

МОСКВА 2009

Работа выполнена на кафедре химии нефти и органического катализа химического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова и во Всероссийском научно-исследовательском институте переработки нефти (ВНИИНП)

Официальные оппоненты:

член-корреспондент РАН, профессор,
Лапидус А.Л.
(РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина)

доктор химических наук, профессор
Руденко Б.А..
(Институт геохимии и аналитической
химии им. В.И.Вернадского РАН)

доктор химических наук, профессор
Усачев Н.Я.
(ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН)

Ведущая организация:

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН

Защита состоится «11» сентября 2009 г. в 11 часов на заседании Совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д.501.001.97 при Московском государственном университете имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, д.1, стр. 3, Химический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, аудитория 446.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова

Автореферат разослан «__» _____ 2009 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук



Кардашева Ю.С.

Актуальность проблемы. Совершенствование существующих процессов нефтепереработки и нефтехимии осуществляется, прежде всего, с целью существенного повышения качества выпускаемых промышленностью моторных топлив и смазочных материалов. Эта задача теснейшим образом связана с проблемой совершенствования технологических процессов на предприятиях нефтехимии и нефтепереработки, оставшихся в распоряжении народного хозяйства России после распада Советского Союза, когда почти все наиболее современные предприятия нефтехимической промышленности, располагающие передовыми технологиями переработки нефти, оказались за пределами России. Перед нефтеперерабатывающей промышленностью России стоит непростая задача - обеспечить дальнейшее углубление переработки нефти с целью увеличения выработки моторных топлив, расширить выпуск смазочных материалов при одновременном улучшении их качества. Эти проблемы должны быть решены за счет создания технологических процессов, обеспечивающих более высокое качество выпускаемой продукции. Выполнение этих задач, имеющих стратегическое значение для нашей страны, настоятельно требует наличия подробной информации о составе как исходных сырьевых ресурсов, так и технологических продуктов, возникающих на всех стадиях переработки углеводородного сырья. Только при наличии такой информации возникает возможность обоснованно формулировать требования к физико-химическим и эксплуатационным свойствам, обеспечивающим надежность, долговечность и экономичность работы двигателей, машин и механизмов, потребляющих конечные продукты нефтепереработки.

Применяемые в настоящее время методы контроля качества нефтепродуктов вследствие крайней сложности их состава имеют весьма существенные ограничения. Трудности установления прямой корреляции свойств нефтепродуктов с их составом и строением делают аналитический контроль трудоемким, длительным и малоэффективным для оперативного управления технологическими процессами.

Из изложенного следует настоятельная необходимость создания новых методов оценки качества нефтепродуктов, основанных на корреляции их физико-химических и эксплуатационных свойств с их составом и химической структурой. Такая информация о составе и строении топлив и смазочных материалов может быть получена с помощью современных аналитических методов, в первую очередь, с помощью хроматографии.

Цель работы. Создание новых методов анализа состава и строения нефтепродуктов – моторных и реактивных топлив, смазочных материалов,

допускающих уверенные корреляции определяемых параметров с показателями качества исследуемых объектов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

- разработать единый комплексный подход к анализу группового и компонентного состава углеводородов нефти, промежуточных и товарных нефтепродуктов с применением капиллярной газовой хроматографии (КГХ) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ);
- разработать комплекс методов хроматографического анализа компонентов моторных топлив и тяжелых нефтяных фракций (в том числе смазочных масел);
- выявить взаимосвязь физико-химических и эксплуатационных свойств изученных нефтепродуктов с их составом и структурой, оцениваемых на основании результатов хроматографического анализа;
- разработать методические подходы к количественному определению наиболее типичных загрязнений окружающей среды, сопровождающих нефтехимические производства;
- разработать методы модифицирования адсорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (силикагелей) путем изменения ионного состава их поверхности

Научная новизна. Впервые разработаны методы оценки качества (эксплуатационных характеристик) нефтепродуктов на основе выявленных взаимосвязей их свойств с углеводородным составом и строением, определяемых путем хроматографического анализа.

Впервые показана возможность использования для хроматографического анализа нефтепродуктов адсорбентов с модифицированным ионным составом поверхности, содержащими ионы Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} .

Впервые проведен анализ алкенов в бензинах методом ВЭЖХ на катионированных силикагелях с применением рефрактометрического детектора.

Впервые показана возможность оценки качества моторных и реактивных топлив по информации об их углеводородном составе, получаемом в результате хроматографического анализа.

Предложена методика определения ароматических углеводородов в масляных дистиллятах методом ВЭЖХ на алюминированном силикагеле.

Практическая значимость. На основе выведенных закономерностей созданы хроматографические методы определения большого числа показателей качества

бензинов, реактивных и дизельных топлив, позволяющие установить прямые корреляционные связи углеводородного состава и строения нефтепродуктов с их эксплуатационными характеристиками.

Установлено, что возможно регулирование в широких пределах адсорбционной активности и разделяющей способности доступных адсорбентов для высокоэффективной жидкостной хроматографии (силикагелей) при их модифицировании путем изменения ионного состава поверхности на ионы Ca^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , либо на полимерные высокомолекулярные модификаторы.

Разработанные методы могут быть использованы при решении ряда важных народнохозяйственных проблем, в том числе для оперативного контроля качества моторных и реактивных топлив на заправочных комплексах, качества сырья и готовой продукции производственных установок по производству ароматических углеводородов, качества дизельных топлив при расширении их фракционного состава, определения состава масляных дистиллятов.

Важной областью практического использования результатов настоящего исследования является определение следовых количеств агентов, загрязняющих воздушную и водную среду вблизи нефтеперерабатывающих и нефтегазовых комплексов, погрузочно-разгрузочных нефтяных терминалов, нефтебаз и т.п.

Разработанные в диссертации методы определения содержания в воде и в воздухе таких высокотоксичных загрязняющих агентов, как этиламин, фенол, гидрохинон, пирокатехин, продукты окисления *n*-ксилола и других не менее токсичных продуктов, несомненно, найдут широкое применение в санитарно-химическом контроле воды и воздуха в городах и прочих населенных пунктах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на 6 Всесоюзных, 5 Всероссийских и 29 международных конференциях по нефтехимии, адсорбции, хроматографии и аналитической химии: International Symposiums on Capillary and Fluid Chromatography, Riva del Garda, Italy, 1987, 1993, 1994, 1996, 1998, 2002, 2004; 31 International Symposium on HPLC and Related Techniques, Belgium, Ghent, 2007; 10th IUPAC International Symposium on Macromolecular-Metal Complexes (MMC-10), Moscow, 2003; 17th International Symposium on Chromatography, Viena, 1988; 14th International Symposium on Column Liquid Chromatography. Stockholm, 1989; 18th International Symposium on Chromatography, 1990 (Amsterdam); 13th International Symposium on Liquid Chromatography. Innsbruck, 1995; 20th International Symposium on Liquid Chromatography, USA, San-Francisco, 1996; 21st International Symposium on

Chromatography, Germany, Stuttgart, 1996; International Symposium on Analytical Chemistry InCom, Germany, Dusseldorf, 1996, 1997, 1998, 2001; 6th American—East European Symposium on LC, Hungary, Balaton, 1986; Balaton Symposium on HPLC Methods, Hungary, Shiofok, 1997; International Congress on Analytical Chemistry, Moscow, 1997; HPLC Symposium, England, Birmingham, 1997; International Symposium on Chromatography, Italy, Rome, 1998, International Symposium on Capillary Gas Chromatography, USA, Las-Vegas, 2001; Centenary of Chromatography, Moscow, 2003; 24th International Symposium on Chromatography, Germany, Leipzig, 2002; HPLC Symposium, Spain, Granada, 1999; Всероссийская конференция по адсорбции и хроматографии, Москва, Клязьма, 2004; Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии», Москва, 2001; II Всесоюзная конференция «Хроматографические процессы и автоматизация измерений», СССР, Тарту, 1979; I Всесоюзный симпозиум по молекулярной жидкостной хроматографии, Дзержинск, 1979; 6-й Дунайский международный симпозиум по хроматографии, СССР, Ялта, 1986; 7-й Всесоюзная конференция по адсорбции и хроматографии, СССР, Тбилиси, 1986; 4-й Всесоюзный симпозиум по молекулярной жидкостной хроматографии, СССР, Алма-Ата, 1987; Московская конференция по органической химии и технологии, Москва, 1988; 1-й Совещание по химическим реактивам, Махачкала, 1988; 5-й Всесоюзный симпозиум по молекулярной жидкостной хроматографии, СССР, Рига, 1990; VIII Всероссийский симпозиум по жидкостной хроматографии, Москва, 2000; Всероссийский симпозиум по жидкостной хроматографии, Москва, 2007.

Публикации: Основные результаты работы изложены в 69 научных работах, включающих один обзор и 2 авторских свидетельства, 12 статей опубликованных в журналах рекомендованных ВАК для публикации результатов докторских диссертаций.

Содержание и объем работы.

Диссертационная работа общим объемом 365 страниц состоит из введения, литературного обзора, четырех глав обсуждения результатов и экспериментальной части. Диссертация содержит 32 рисунка, 22 таблицы. Список цитируемой литературы включает в себя 402 ссылки.

Литературный обзор посвящен аналитическому контролю состава нефтяных фракций. Показано, что наиболее результативным подходом, используемым для контроля и разделения нефтепродуктов, является применение капиллярной газовой (КГХ) и высокоэффективной жидкостной (ВЭЖХ) хроматографии.

Первая глава обсуждения результатов посвящена разработке хроматографических методов определения группового и индивидуального состава различных бензинов (прямогонного, риформинга и каталитического крекинга) на катионированных силикагелях, обсуждается взаимосвязь физико-химических и эксплуатационных свойств с составом и структурой.

Вторая глава посвящена разработке хроматографических методов определения углеводородного состава реактивных и дизельных топлив.

Третья глава посвящена разделению и анализу масляных дистиллятов нефти.

Четвертая глава посвящена хроматографическому определению вредных веществ в промышленных выбросах нефте- и газоперерабатывающих предприятий.

Основное содержание работы

Объекты исследования:

1. Прямогонная бензиновая фракция (БФ-1)	80°С – 180°С
2. Риформат – высокооктановый компонент автобензинов (БФ-2)	80°С – 200°С
3. Бензин каталитического крекинга (БФ-3)	80°С – 200°С
4. Реактивное топливо (РТ)	150°С – 230°С
5. Дизельное топливо (ДТ)	200°С – 320°С
6. Масляный дистиллят	350°С – 400°С 400°С – 450°С

1. Разделение и анализ бензинов сочетанием ВЭЖХ и КГХ.

1.1. 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.

В качестве объектов исследования выбраны три бензина - 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, алкенов.

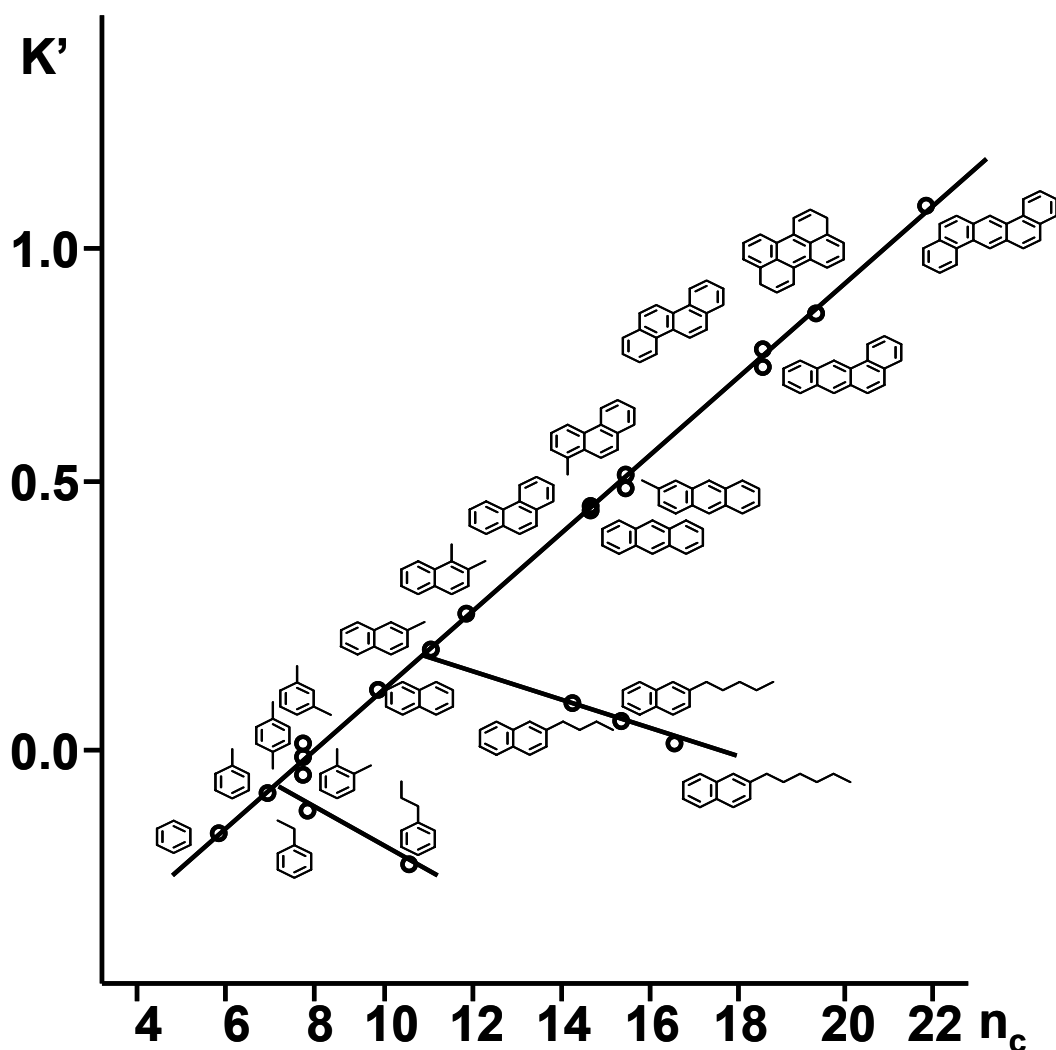


Рис. 1. Зависимость фактора удерживания от числа углеродных атомов в молекуле углеводорода

Обычно групповое разделение методом ВЭЖХ проводили 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). Связано это с перекрытием 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 нами проведено химическое модифицирование поверхности исходного силикагеля КСК катионами алюминия, кальция, железа.

В работе в качестве исходных объектов были выбраны три кремнезема: 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.

При прочих равных условиях хорошая эффективность колонки достигается на сорбентах с диаметром пор больше 60 \AA . Химическое модифицирование адсорбентов проводили путем нанесения на их поверхность тонких пленок полимеров, солей и щелочей. Модифицирование проводилось с целью расширения диапазона селективности. В ходе экспериментов были получены более полярные адсорбенты по сравнению с исходными кремнеземами.

Нанесение металлов (Fe^{3+} , Ca^{2+} , Al^{3+}) проводили по стандартной методике. Предварительно регидроксилированный и высушенный при 200°C силикагель обрабатывали 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 перемешивали в течение 2-3 часов, и растворитель отгоняли при медленном нагревании и перемешивании. Продукт сушили при 150°C в течение 2 часов, а затем прокаливали при 550°C в течение 5 часов. Расчет необходимого количества модификатора проводили исходя из удельной поверхности силикагеля и поверхностной концентрации катионов на его поверхности.

В процессе проведенной оптимизации было подробно изучено влияние модифицирования силикагеля на адсорбцию бензола, α -метилнафталина и фенантрена из гексана. Полученные образцы адсорбентов обладали большими факторами удерживания K' и селективности, чем исходный силикагель КСК с гидроксидированной поверхностью (таблица 1).

Таблица 1.

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

Адсорбент	$K' = (t-t_0)/t_0$			$\alpha_c = K_i/K_{ct(б)}$	
	Бензол	α -Метил-нафталин	Фенантрен	α -Метил-нафталин	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_{ct} – фактор удерживания стандарта, t – время выхода ароматического углеводорода, t_0 – время выхода несорбируемого компонента, α_c коэффициент селективности разделения АУ.

Групповое разделение насыщенных углеводородов (НУ) и АУ в исследуемых фракциях осуществляли на жидкостном хроматографе фирмы «Джилсон» с ультрафиолетовым детектором (УФ), с диапазоном длин волн $\lambda=200-600$ нм. В работе использовали стальные колонки с «зеркальной» внутренней поверхностью длиной 150, 250 мм и внутренним диаметром 4,6 мм. Колонки заполняли 5-микронными частицами адсорбента. Эффективность используемых колонок составила 50 000 – 60 000 теоретических тарелок на 1 метр колонки по бензолу. В работе в качестве элюента использовали 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.

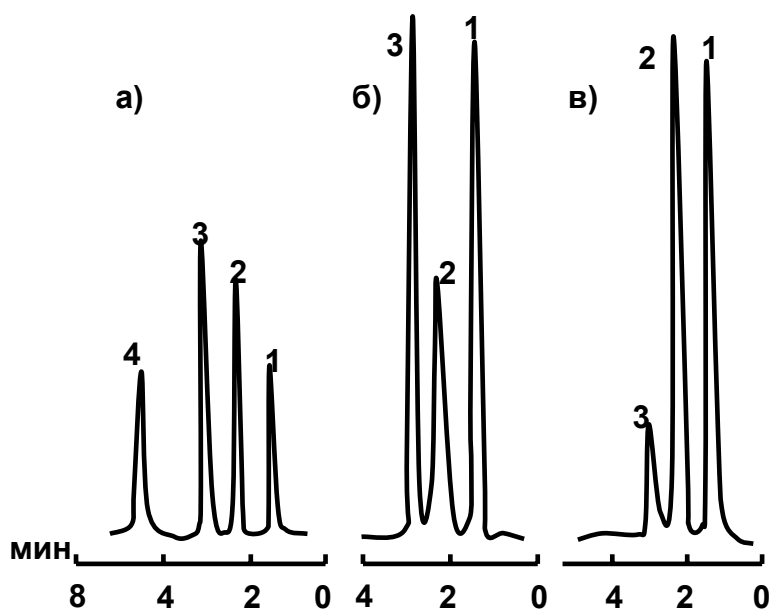


Рис.2. Хроматограммы искусственной смеси (а) и бензиновых фракций БФ-2 (б) и БФ-1 (в). (а): 1 – CCl_4 ; 2 – бензол; 3 – нафталин; 4 – фенантрен; б, в): 1 – насыщенные углеводороды; 2 – бензольная фракция, 3 – нафталиновая фракция)

Спектрофотометрическое исследование выделенных методом препаративной ВЭЖХ узких фракций углеводородов подтвердило отсутствие во фракции НУ моноциклических АУ, а во фракции моноциклических АУ – бициклических АУ.

На рис. 3 приведена хроматограмма наиболее сложного по составу бензина каталитического крекинга. Он представлен на хроматограмме 223 пиками, определяющими, по крайней мере, 223 компонента. Разделение проводили на капиллярной стеклянной колонке (эффективность порядка 250 000 теоретических тарелок по н-гептану). Оптимальные условия разделения бензинов приведены в таблице 2.

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°C
Конечная температура	100°C
Скорость программирования температуры	1 град/мин
Объем пробы	0,3 мл
Детектор	ПИД

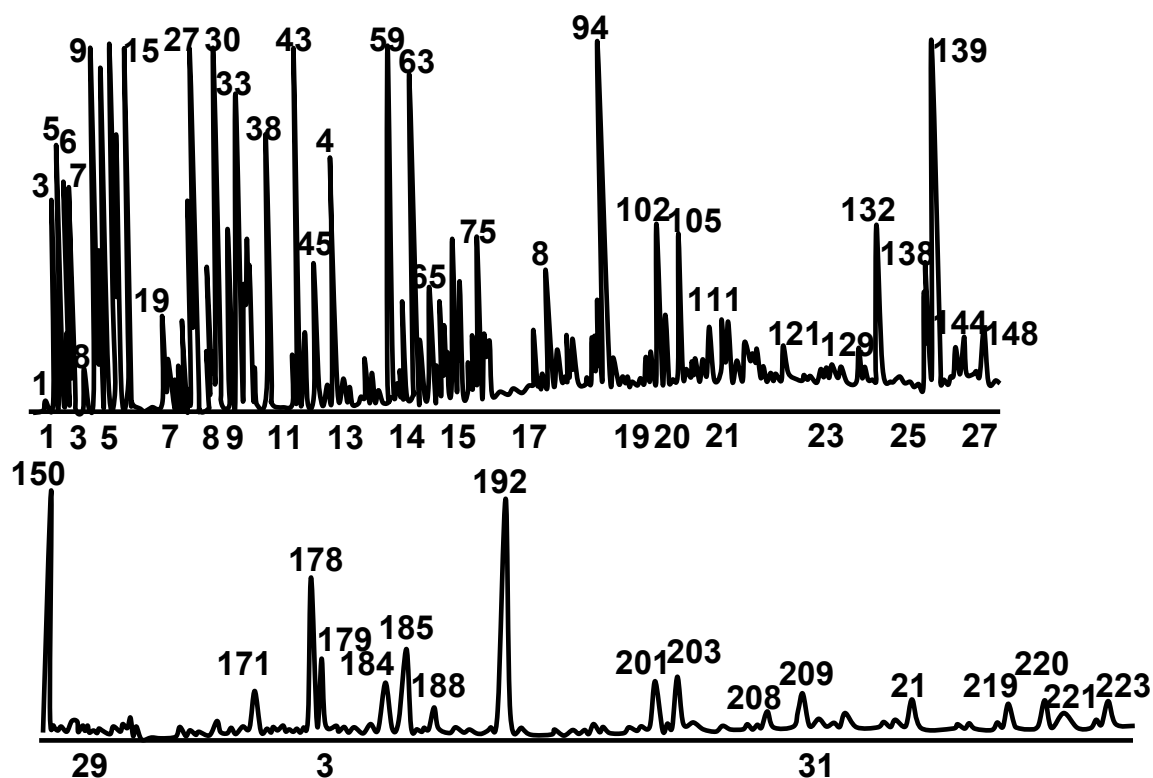


Рис. 3. Хроматограмма бензина каталитического крекинга

Для расчета индексов удерживания бензин анализировался в изотермических условиях при температурах 30°, 80° и 100°C. При 30°C анализировались фракции до н-гептана включительно, при 80°C – от н-гептана до н-нонана и при 100°C от н-октана и выше. Время выхода несорбирующегося компонента определялось по пику метана. Рассчитанные индексы удерживания сравнивались с литературными данными.

Исследование индивидуального состава предварительно выделенных узких фракций АУ проводили методом КГХ. Данные по этим разделениям приведены в таблице 3 и 4.

Таблица 3.
Оптимальные условия разделения компонентов бензина на капиллярной колонке на хроматографе Цвет-100

Длина колонки	100 м
Диаметр колонки	0,25 мм
Неподвижная жидкая фаза	OV-17
Расход газа-носителя (гелия)	2 мл/мин
Температура испарителя	250°C
Температура колонки	100°C (для НУ) 150°C (для АУ)
Скорость программирования температуры	1 град/мин
Детектор	ПИД

Таблица 4.

Оптимальные условия разделения компонентов бензина на капиллярной колонке на хроматографе «ПеркинЭлмер 910»

Длина колонки	15 м
Диаметр колонки	0,5 мм
Неподвижная жидкая фаза	Карбовакс 20М
Расход газа-носителя (гелия)	1 мл/мин
Температура испарителя	250°C
Температура колонки	100°C (для НУ); 150°C (для АУ)
Скорость программ. температуры	1 град/мин
Детектор	ПИД

АУ идентифицировали по линейным и логарифмическим индексам удерживания и дополнительно графическим методом по линейной зависимости между логарифмом удерживаемого объема ($\lg V_R$) 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.

Таблица 5.

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, с	$V_R^{отн}$	I_L	t, с	$V_R^{отн}$	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

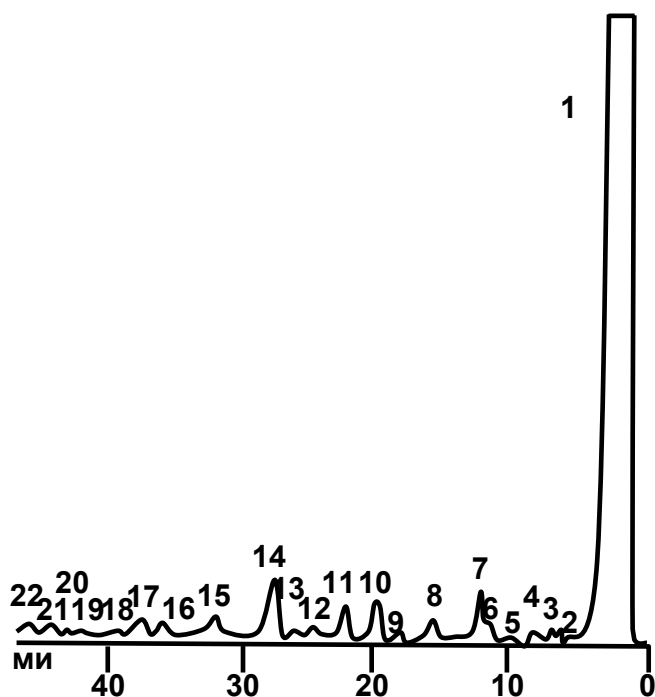


Рис. 4. Хроматограмма бензольной фракции бензинового топлива БФ-2 на капиллярной колонке с неподвижной фазой Карбовакс 20М

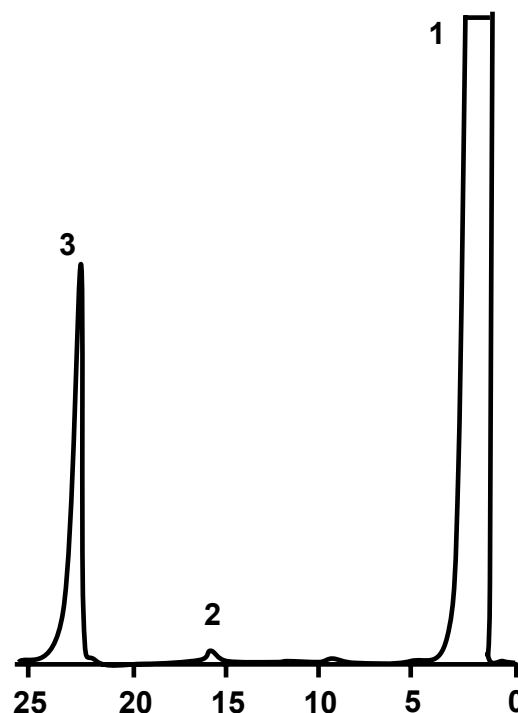


Рис. 5. Хроматограмма нафталиновой фракции бензинового топлива БФ-2 на капиллярной колонке с неподвижной фазой Карбовакс 20М (1-растворитель, 2-нафталин, 3 - метилнафталин)

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.

На рис. 4 и 5 показано, что на хроматограмме моноароматической фракции наблюдается 22 пика, а для биароматической – два пика, что хорошо согласуется с температурными пределами кипения этих фракций. В таблицах 5 и 6 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, мы идентифицировали компоненты моноароматической фракции в БФ-1 и БФ-2 (таблица 6). Полученные результаты удовлетворительно согласуются с литературными данными. Для подтверждения надежности идентификации строили графики зависимости $\lg V_a$ от n_c в молекуле углеводорода для гомологических рядов (рис. 6).

Как видно, логарифмы удерживаемых объемов АУ, принадлежащих к одному гомологическому ряду, ложатся на прямую линию, что подтверждает правильность и надежность идентификации.

Таблица 6.

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
<i>m</i> - + <i>n</i> -Ксилолы	465	1122	468	1123
Изопропилбензол	526	1151		
<i>o</i> -Ксилол	558	1169	580	1174
<i>n</i> -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
<i>n</i> -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	

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

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

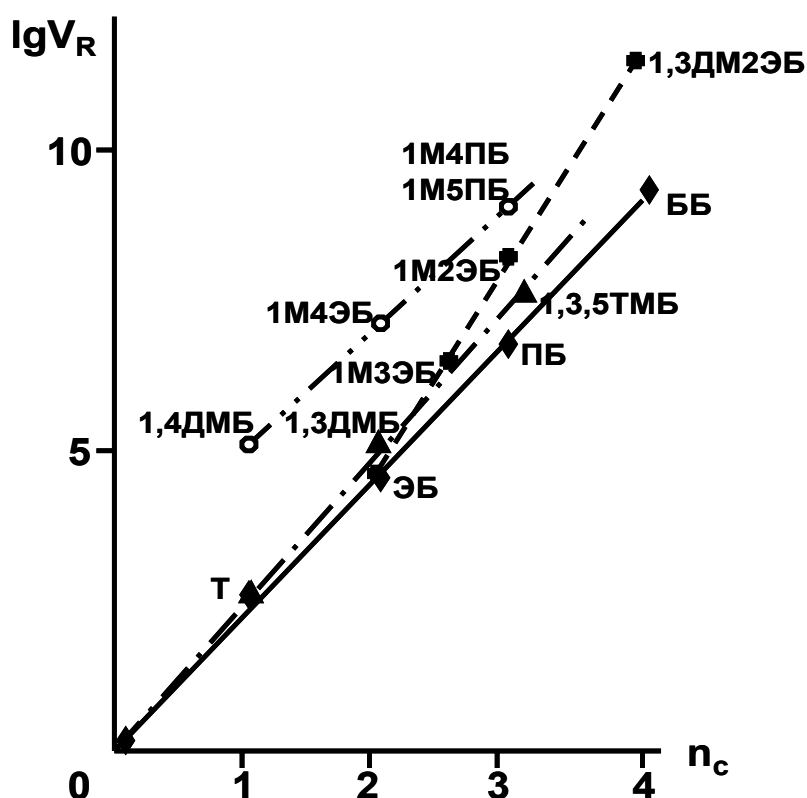


Рис. 6. Зависимость логарифма удерживаемого объема ($\lg V_R$) от числа углеродных атомов в молекуле ароматических углеводородов: Б – бензол; ДМБ – диметилбензол; МПБ – метилпропилбензол; ББ – бутилбензол; Т – толуол; ЭБ – этилбензол; ПБ – пропилбензол; ТМБ – триметилбензол.

1.2. Определение алкенов в бензиновых топливах

Ужесточение экологических требований к качеству нефтяных топлив ограничивает содержание в бензинах АУ, сернистых соединений, а в последние несколько лет и алкенов. Следует отметить, что в нефтях алкены присутствуют в незначительных количествах. Большое количество их появляется 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 состав

товарных бензинов все больше вовлекаются в качестве компонентов бензины каталитического крекинга, содержание алкенов в которых может достигать 30-40%.

Таблица 7.

Сравнительные данные требований стандартов Евро-2, Евро-3 и Евро-4 для автомобильных бензинов

Показатели	Требования		
	Евро-2	Евро-3	Евро-4
Содержание бензола, %	5,0	1,0	1,0
Содержание серы	0,05 %	150 ppm	30 ppm
Содержание ароматических компонентов, %	–	42	30
Содержание олефиновых компонентов, %	–	18	14
Содержание кислорода, %	–	2,3	2,7
Фракционный состав, %			
до 100°С перегоняется, не менее	–	46	46
до 150°С перегоняется, не менее	–	75	75
Давление насыщенных паров, кПа, не менее	–	60	60
Наличие моющих присадок	–	Обяз.	Обяз.

Вовлечение этих компонентов не только расширяет сырьевую базу, но и

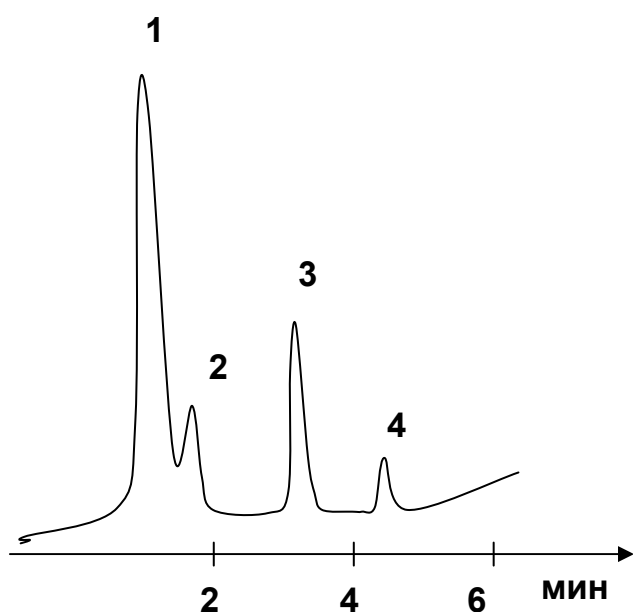


Рис. 7. Групповое разделение бензина стандарта Евро 4 на силикагеле КСК, модифицированном катионом алюминия из гексана

*(1. Насыщенные углеводороды 2. Алкены
3. Моноциклические ароматические углеводороды 4. Бициклические ароматические углеводороды*

позволяет увеличивать их октановые числа. Поэтому в бензинах марки Евро-3 и Евро-4 рекомендуется контролировать содержание алкенов. Сравнительные данные приведены в таблице 7.

В литературе практически отсутствуют работы по определению группового состава алкенов в бензинах. В настоящее время для определения суммарного содержания алкенов используется стандартный метод ASTM D1315, так называемый метод ФИА. Метод основан на селективном разделении НУ, алкенов и АУ на колонке с силикагелем. Флюоресцентный 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.

Нами совместно с ВНИИП проведен индивидуальный анализ алкенов методом КГХ на хроматографе фирмы «Вариан» с пламенно-ионизационным детектором. В качестве газа-носителя использовали гелий с расходом 80 мл/мин с делителем потока 1/100. В работе применяли 100 метровую колонку с внутренним диаметром 0.25 мм, заполненную силоксановой фазой. При разделении использовали программирование температуры до 270°C. До 50°C программирование осуществлялось в 1 град/мин, с 50°C до 130°C – 2 град/мин, после 130°C – 4 град/мин. В результате все данные суммировались для определения количества алкенов. Методика получилась очень сложной, длительной и трудоемкой. Для определения алкенов в бензинах нами впервые применен метод ВЭЖХ с использованием рефрактометрического детектора.

На рис. 7 приведена хроматограмма разделения товарного бензина стандарта Евро-4 на колонке, заполненной алюминированным силикагелем КСК. За счет высокой эффективности и селективности хроматографической колонки удалось разделить НУ, алкены и АУ. Методом «абсолютной» калибровки провели количественное определение суммарного содержания алкенов в бензинах стандартов Евро 4. Для подтверждения правильности полученных нами результатов было проведено сравнение с данными КГХ (таблица 8). Удовлетворительное совпадение результатов двух методов подтверждает правильность предложенной нами методики.

Таблица 8.
Сравнительные результаты определения алкенов в бензинах методами КГХ и ВЭЖХ

№ п/п	Углеводороды	КГХ		ВЭЖХ		
		объем., %	масс., %		объем., %	масс., %
1	Ароматика	37,807	38,611		40,012	41,214
2	Изо-парафины	30,868	29,119	} Суммарные насыщенные углеводороды	44,121	43,754
3	Нафтены	4,866	4,895			
4	н-Парафины	15,089	15,852			
5	Алкены	9,705	10,450		10,262	11,041
6	Неизвестные углеводороды	1,665	1,075		5,595	4,991
	Всего:	100,00	100,00		100,00	100,00

2. Разработка хроматографических методов определения группового и индивидуального состава реактивных и дизельных топлив.

2.1. Разработка хроматографических методов определения углеводородного состава реактивных топлив

Наиболее сильное влияние на химическую и термическую стабильность реактивных топлив (РТ) оказывают АУ. Эти топлива представляют собой сложные многокомпонентные смеси соединений различной структуры. Такие смеси кипят в температурных пределах от 150° до 230°С. Прямое определение АУ без их предварительного выделения является крайне затруднительным.

В настоящее время в России и за рубежом предъявляются особые условия к показателям качеств РТ. Жестко контролируются такие показатели как содержание АУ, серы и др (таблица 9).

Таблица 9.

Требования к качеству реактивных топлив

Показатель	Марка топлива			
	ГОСТ 10227-86		ГОСТ 12308-89	
	ТС-1	РТ	Т-8В	Т-6
Плотность при 20°С, кг/м ³ , не менее	775	775	800	840
Фракционный состав: начало кипения, °С				
не выше	150	-	-	-
не ниже	-	135	165	195
10% (об.), °С, не выше	165	175	185	220
90% (об.), °С, не выше	250	280	280	315
Высота некоптящего пламени, мм, не менее	25	25	20	20
Температура начала кристаллизации, °С, не более	-60 (-55)	-55	-50	-60
Содержание ароматических углеводородов, %(масс), не более	22	22	22	10
Содержание общей серы, %(масс), не более	0.2	0.1	0.1	0.05
Содержание меркаптановой серы, %(масс), не более	0.003	0.001	0.001	отс.
Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	28	28	40	60

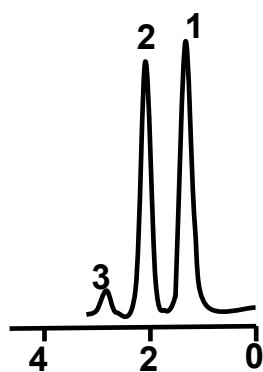


Рис. 8. Хроматограмма группового разделения реактивного топлива (1-насыщенные углеводороды, 2- моноциклические АУ, 3 – бициклические АУ).
Адсорбент: алюминированный силикагель, элюент гексан

В связи с этим возникла необходимость в разработке современных методик разделения и анализа РТ из нефти различными аналитическими методами. Нами разработан комплексный подход для получения этой ценной информации, который включает использование методов КГХ и ВЭЖХ с применением высокоэффективных катионированных силикагелей. Метод ВЭЖХ использовался для группового разделения РТ с целью выделения узких фракций моно-, би- и трициклических ароматических углеводородов (МАУ, БАУ и ТАУ). Последние фракции ТАУ

обнаружены в следовых количествах, что хорошо коррелирует с температурными пределами выкипания этой фракции (рис.8). Полученные узкие фракции проанализированы методом КГХ с применением высокоэффективных капиллярных колонок с полисилоксаном OV-17 в качестве стационарной фазы. Условия разделения АУ в РТ представлены в таблице 10. На рис. 9 приведены хроматограммы индивидуального разделения АУ РТ из которой видно, что на приборе регистрируется порядка 100 пиков. Поэтому идентификация пиков на такой хроматограмме требует применения весьма сложных методов и приемов. Полная схема идентификации приведена на рис.10.

Таблица 10.

Оптимальные условия разделения ароматических углеводородов реактивных топлив

Длина колонки	100 м
Диаметр колонки	0,25 мм
Неподвижная жидкая фаза	Полисилоксан OV-101
Расход газа-носителя (гелия)	1,5 мл/мин
Начальная температура	105°С
Конечная температура	200°С
Скорость программирования температуры	1 град/мин
Температура испарителя	370°С
Величина пробы	0,2—0,3 мкл
Детектор	ПИД

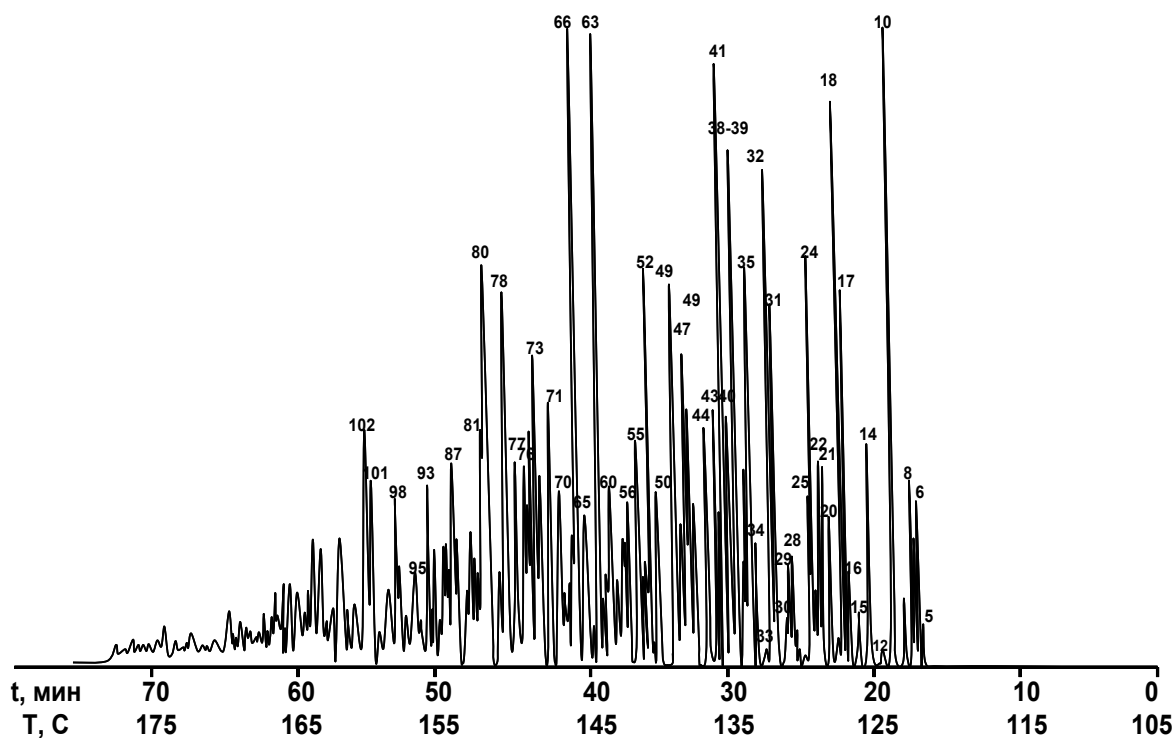


Рис. 9. Хроматограмма ароматических углеводородов реактивного топлива

Первоначально РТ подвергалось дистилляции с отделением фракции, выкипающей в пределах 20°C. Из этих фракций выделялись АУ при помощи ВЭЖХ. Выделенные АУ далее анализировали методом КГХ как с программированием температуры, так и в изотермических условиях при различных температурах. На основании полученных данных рассчитывали температурные коэффициенты индексов удерживания и коэффициенты экстинкции. Полученные величины были использованы для определения структур определенных соединений. В тех случаях, когда определялись гомологические ряды тех или иных углеводородов, их идентификацию проводили с применением опубликованных данных об индексах удерживания, а также с применением стандартных соединений.

Поскольку метод ФИА, как указывалось ранее, не очень точен и экспрессен, для группового разделения и количественного анализа мы использовали метод ВЭЖХ. Селективность метода была очень высока. Увеличение числа заместителей или удлинение алкильной цепи не влияло на удерживание МАУ и БАУ, также как и структура заместителя. Столь высокая селективность колонки объясняется тем, что на поверхности алюминированного силикагеля адсорбируются преимущественно ароматические ядра, а адсорбция алкильных заместителей практически отсутствует.



Рис. 10. Схема идентификации ароматических углеводородов реактивных топлив

Детектирование АУ обычно осуществляется с помощью ультрафиолетового детектора (УФ), имеющего высокую чувствительность по отношению к ним. Однако, коэффициенты экстинкции УФ-детектора по отношению к углеводородам разных гомологических рядов, элюирующихся одним пиком, отличаются довольно значительно. В связи с этим калибровка УФ-детектора по коэффициентам экстинкции индивидуальных компонентов нецелесообразна.

Поэтому более правильной и надежной является калибровка УФ-детектора по группам углеводородов, препаративно выделенных из аналогичных РТ. Эти фракции выделяли на колонке 500 мм и диаметром 15 мм, заполненной алюминированным силикагелем КСК, после чего строились калибровочные графики зависимости площади пика от содержания МАУ и БАУ. Для сравнения были получены калибровочные графики, построенные на основании данных индивидуальных АУ. На рис. 11 приведен один из таких графиков. Из рис. 11 следует, что калибровка по индивидуальным АУ приводит к большим ошибкам количественного определения в РТ.

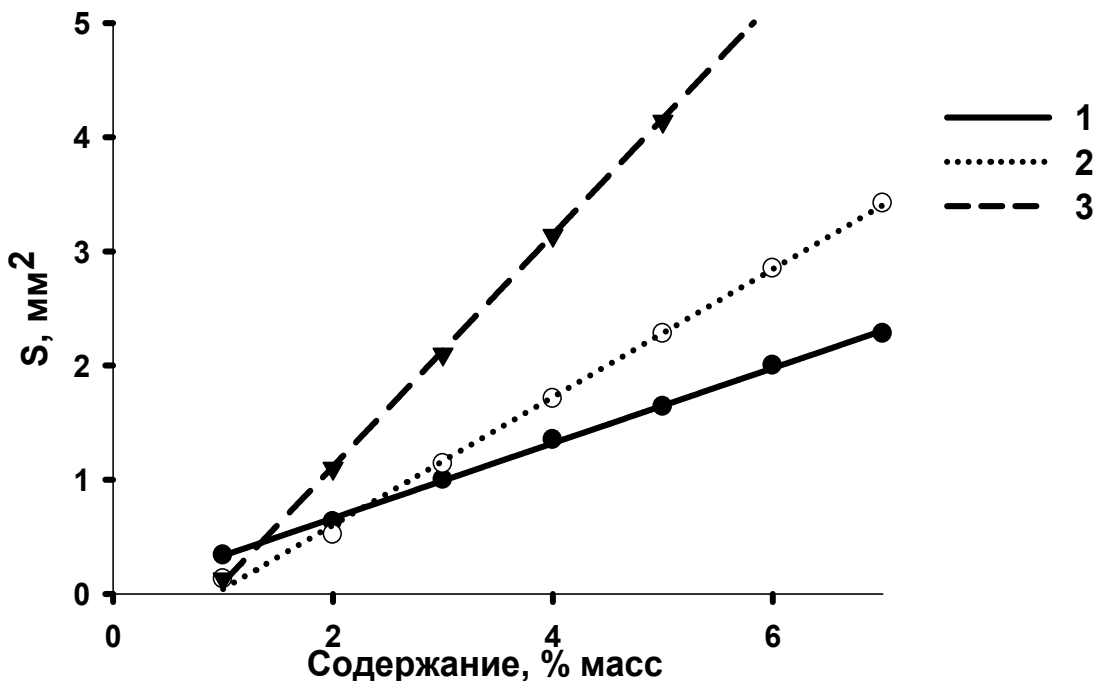


Рис. 11. График зависимости площади пиков ароматических углеводородов от их содержания в анализируемой пробе (1. тетралин, 2. искусственная смесь: бензол, толуол, тетралин; 3. фракция моноциклических ароматических углеводородов, выделенных из реактивного топлива

Для количественного определения АУ были подобраны такие длины волн снятия УФ-спектров, при которых значение молярных коэффициентов экстинкции АУ различной структуры имели бы минимальные отличия. Расчетная формула для определения молярных коэффициентов экстинкции и концентрации вещества выглядит следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{A_{\max} \cdot M \cdot v \cdot \Delta t \cdot 100}{p \cdot l \cdot \rho_A^{20} \cdot V}, \quad (2)$$

$$p = \frac{A_{\max} \cdot M \cdot v \cdot \Delta t \cdot 100}{\varepsilon \cdot l \cdot \rho_A^{20} \cdot V} \quad (3)$$

где ε – молярный коэффициент экстинкции, м³/моль·м;
 p – содержание анализируемого вещества в образце, %масс;
 A_{\max} – оптическая плотность в точке отвечающей максимуму высоты хроматографического пика;
 M – молекулярная масса исследуемого вещества, кг/моль;
 v – объемная скорость элюента, м³/с;
 Δt – ширина хроматографического пика на середине его высоты, с;
 l – толщина слоя, м;
 ρ_A^{20} – плотность образца, кг/м³;
 V – объем пробы, м³.

В результате выбраны следующие длины волн при определении АУ:

для моноциклических - $\lambda = 218$ нм;

для бициклических - $\lambda = 230$ нм.

Известно, что температура удерживания в режиме линейного программирования возрастает линейно с увеличением числа углеродных атомов в молекуле или по мере повышения температуры кипения. Однако, для низших гомологов эта зависимость значительно отличается от линейной, в связи с чем нами была использована зависимость логарифма относительного времени удерживания от температуры. На основе этой зависимости была предложена формула для определения температуры кипения в изотермическом режиме:

$$\frac{\lg t_x^{omn} - \lg t_1^{omn}}{T_{кип}^x - T_{кип}^1} = \frac{\lg t_2^{omn} - \lg t_1^{omn}}{T_{кип}^2 - T_{кип}^1} \quad (4)$$

где $\lg t_x^{omn}$ - логарифм относительного времени удерживания компонента x;

$\lg t_1^{omn} - \lg t_2^{omn}$ - логарифмы относительных времен удерживания компонентов 1 и 2, температуры кипения которых известны;

$T_{кип}^x$ - температура кипения компонента x;

$T_{кип}^1, T_{кип}^2$ - температуры кипения компонентов 1 и 2.

Из формулы (3) следует:

$$T_{кип}^x = T_{кип}^1 + \frac{\lg t_x^{omn} - \lg t_1^{omn}}{\lg t_2^{omn} - \lg t_1^{omn}} (T_{кип}^2 - T_{кип}^1) \quad (5)$$

Для повышения точности расчета температуры кипения в качестве стандартов применялись углеводороды того же гомологического ряда. Рассчитанные по формуле (4) температуры кипения АУ сравнивались с табличными данными.

Сходным образом была решена достаточно трудная задача определения в РТ углеводородов нафталинового ряда, содержание которых колеблется в зависимости от марки топлива от 1,0% до 3,0%. В настоящей работе предложен метод определения нафталинов в РТ с помощью КГХ с селективным детектированием по поглощению в УФ-области спектра.

Высокая селективность метода обусловлена тем, что НУ не поглощают в этой области спектра, а коэффициенты экстинкции нафталинов на порядок выше, чем у бензолов. Поэтому был подобран такой объем пробы, при котором регистрируются только углеводороды нафталинового ряда Их идентификацию проводили по эталонам. Содержание определяли методом абсолютной калибровки, принимая нафталин с известной концентрацией за внутренний стандарт.

Для построения калибровочного графика зависимости площади пика нафталина от концентрации в колонку вводили 1 мкл искусственной смеси с различным

содержанием нафталина в гептане. Сходимость абсолютных значений площадей пиков оценивали по относительной погрешности среднего результата, которая составляла 4-10%. Площадь пиков на хроматограмме была пропорциональна оптической плотности:

$$S = k \cdot D \quad (6),$$

где D – оптическая плотность;
 k – коэффициент пропорциональности;
 S – площадь хроматографического пика.

2.2. Разработка хроматографических методов определения 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 нафтеновые углеводороды). Работ в этой области очень мало ввиду сложности анализа этих фракций. Нами для определения химического группового состава ДТ разработана методика разделения различных

углеводородов на колонках, заполненных катионированными силикагелями методом ВЭЖХ с использованием спектрофотометрического детектора.

В работе использовали хроматографические колонки эффективностью 50 000 – 60 000 теоретических тарелок на 1 метр колонки по бензолу. В качестве элюента использовали абсолютный гексан с расходом 1,0 мл/мин. При анализе искусственной смеси было достигнуто хорошее разделение (рис.12).

Учитывая большое различие в чувствительности УФ-детектора по

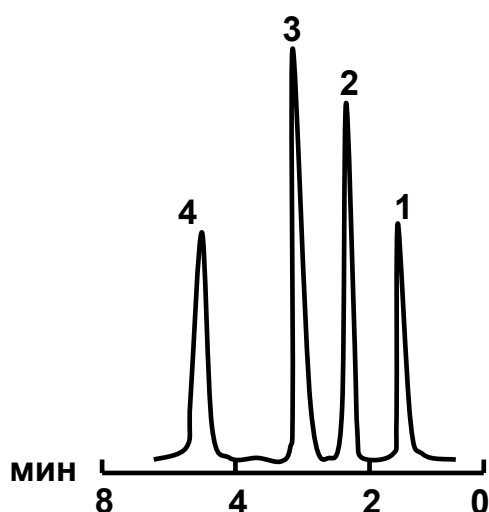


Рис. 12. Хроматограммы искусственной смеси (1 – CCl_4 ; 2 – бензол; 3 – нафталин; 4 – фенантрен)

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. Исследования проводили по УФ-спектрам как индивидуальных АУ, так и по фракциям, препаративно выделенным из дизельного топлива.

Фракции МАУ, БАУ и ТАУ выделяли методом препаративной ВЭЖХ из образцов ДТ. Препаративное разделение проводили на колонке длиной 500 мм и диаметром 15 мм, заполненной силикагелем КСК, модифицированным катионом кальция. В результате проведенных исследований были выбраны следующие длины волн: для МАУ – 218 нм, для БАУ – 230 нм, для ТАУ – 255 нм.

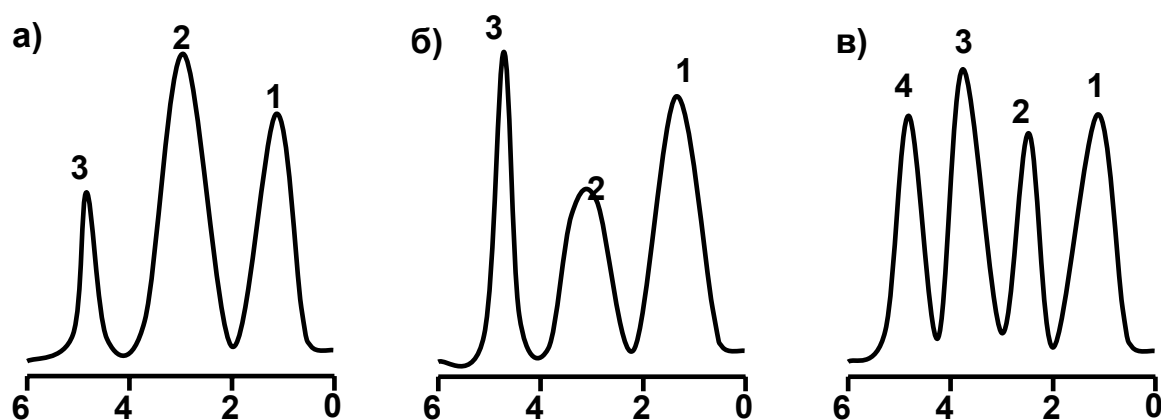


Рис. 13. Хроматограммы дизельного топлива при различных длинах волн УФ-детектора: а) 218 нм, б) 230 нм, в) 255 нм (1-насыщенные углеводороды, 2 – МАУ, 3 – БАУ, 4 – ТАУ) В качестве свидетеля НУ выступал CCl_4

На рис. 13 представлены хроматограммы группового разделения ДТ при различных длинах волн, свидетельствующие о полном групповом разделении этой фракции. Следует отметить, что при выбранных длинах волн были определены молярные коэффициенты экстинкции препаративно выделенных фракций АУ. Эти величины отличались незначительно, что позволило провести количественный анализ по методу «абсолютной» калибровки.

На рис. 14 приведены калибровочные графики зависимости площади хроматографического пика АУ при различных длинах волн от содержания каждой группы АУ (МАУ, БАУ, ТАУ). С их помощью определяли содержание МАУ, БАУ и ТАУ в ДТ нефти. Для оценки правильности и надежности количественного определения АУ в этих фракциях был проведен анализ искусственных смесей, моделирующих реальное ДТ: бензола, α -метилнафталина и фенантрена в гексане. Результаты, полученные в обоих случаях, удовлетворительно совпадают.

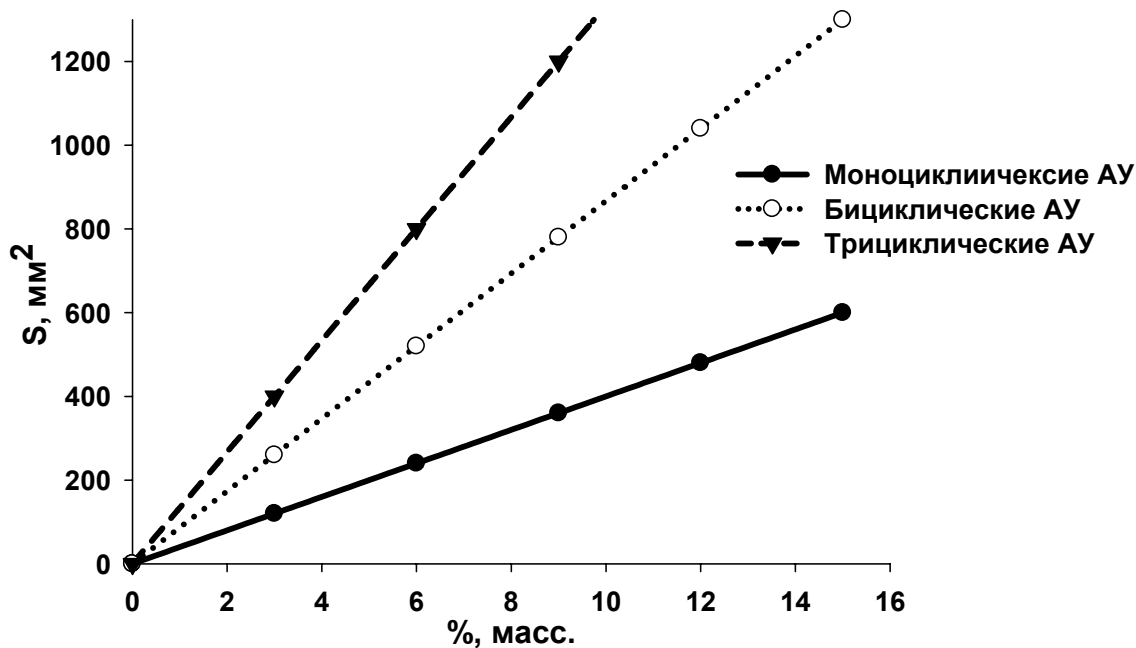


Рис.14. Зависимость площади хроматографического пика от содержания определяемых групп АУ

3. Определение ароматических углеводородов в масляных дистиллятах нефти методом ВЭЖХ 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.

Для решения этой проблемы необходимо было освоить «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°С, 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.

До настоящего времени наиболее распространенными адсорбентами были силикагели АСК и КСК. Однако, селективность разделения АУ на этих адсорбентах недостаточна при анализе таких сложных нефтяных фракций. Несмотря на высокую эффективность используемых в работе колонок, не удастся достичь полного группового разделения хроматографических пиков реальных смесей АУ на этих адсорбентах.

Поэтому нами была разработана методика определения АУ в масляных дистиллятах методом ВЭЖХ на катионированных силикагелях. При анализе масляных дистиллятов важна пробоподготовка. При адсорбционной очистке полярным адсорбентом для понижения вязкости среды и улучшения диффузии адсорбированных веществ в поры адсорбента необходимо применять растворитель. Следует отметить, однако, что растворитель в большей или меньшей степени адсорбируется на поверхности адсорбента, уменьшая тем самым степень извлечения растворенного вещества, поэтому в качестве растворителя анализируемого продукта нами были использованы неполярные вещества, такие как изо-октан, н-пентан, н-гексан.

Как правило, в качестве растворителя для выделения и определения содержания в пробе АУ предполагается использовать бензол, который является вредным и токсичным веществом. С целью замены бензола на менее токсичный растворитель нами был выбран толуол (таблица 11).

Таблица 11.

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

Как следует из таблицы 11, замена бензола на толуол не понижает точность анализа. В связи с этим, в дальнейших исследованиях в качестве адсорбента АУ использовался толуол. Нами была проведена оптимизация процесса хроматографического разделения масляного дистиллята. Подробно изучалось влияние

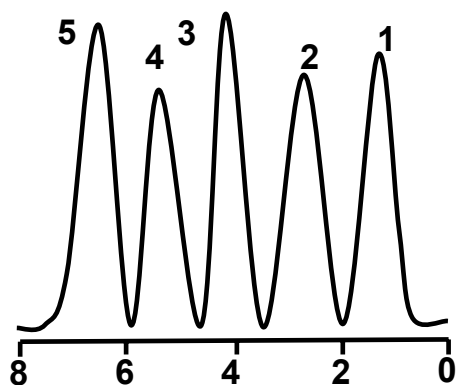


Рис. 15. Хроматограммы масляного дистиллята при длине волны УФ-детектора 255 нм (1-насыщенные углеводороды, 2-МАУ, 3-БАУ, 4-ТАУ, 5-тетрациклические АУ)

температуры, соотношение абсорбент-дистиллят, влияние скорости пропускания растворителя через колонку. В результате установлено, что 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.

На рис.15 приведена хроматограмма группового разделения очищенной пробы масляного дистиллята на аммонированном силикагеле из гексана. Рис. 15 свидетельствует о хорошем групповом разделении сложной фракции масляного дистиллята.

Таким образом, в результате разработанных методик освоен экспресс-метод определения содержания АУ в масляном дистилляте на термостатируемой колонке и найдены оптимальные условия разделения дистиллятов на углеводородные группы,

по четкости деления превышающие ГОСТ 11244-76. При этом, что очень важно, время общего анализа сократилось с 40 до 8 часов. Разброс полученных результатов не превышал величины 0,5% масс.

4. Определение органических загрязнений в объектах окружающей среды

Техносфера является постоянным источником угроз, которые могут иметь серьезные последствия для человечества. Переработка и использование углеводородных систем (нефти, газа, нефтепродуктов, топлив и др.) является одним из основных факторов глобального загрязнения окружающей среды.

По некоторым данным, в российской нефтеперерабатывающей промышленности «выбрасывается» в атмосферу около 0,45% перерабатываемого сырья, в то время как в странах Европы – 0,1%. Со сточными водами нефтеперерабатывающих предприятий в водоемы поступает значительное количество нефтепродуктов, сульфидов, хлоридов, соединений азота, фенолов, солей тяжелых металлов и др. На нефте- и газоперерабатывающих заводах, нефтебазах происходит загрязнение почвенного слоя нефтепродуктами на значительную глубину, а в подпочвенных горизонтах образуются линзы нефтепродуктов, которые с грунтовыми водами могут мигрировать, загрязнять окружающую среду. Аналогичные проблемы возникают и в нефтехимической промышленности. Основу нефтехимических производств составляют установки по производству углеводородных газов - этилена, пропилена, бутана, а также комплексы по производству АУ – бензола, ксилолов и др. В состав нефтехимических предприятий входят также производства кислородсодержащих веществ - спиртов, эфиров и др.

В связи с изложенным, возникла необходимость в разработке надежных методик анализа вредных веществ в промышленных выбросах нефте- и газоперерабатывающих предприятий с привлечением современных физико-химических методов анализа, например, хроматографии.

Изучена возможность надежного хроматографического определения типичных агентов, загрязняющих воздушную и водную среду в непосредственной близости от предприятий нефтепереработки и нефтехимии. Наиболее типичными загрязняющими агентами такого рода являются легколетучие углеводороды, продукты их окисления и хлорирования, фенол и продукты его дальнейшего окисления (гидрохинон и пирокатехин), летучие продукты окисления углеводородов и т. п. В соответствии с изложенным, объектами исследования в настоящей работе явились продукты

окисления кумола, этиламин, хлорированные углеводороды C1--C4, фенол и продукты его дальнейшего окисления, этиленгликоль (преимущественно в водной среде), продукты глубокого окисления п-ксилола, продукты этоксилирования нонилфенола, производные ароматических аминов, карбоновые кислоты и их производные.

Нами были разработаны методики хроматографического определения этих загрязняющих веществ в воздухе и проведена оценка их точности. Ряд разработанных методик был успешно использован при изучении кинетики, механизма и оптимизации важнейших нефтехимических реакций, таких как гидрирование, окисление, превращение диоксида углерода и др.

4.1.Методика определения продуктов окисления кумола в воде (ПДК 5 мг/м³) методом ВЭЖХ

Для определения концентрации кумола в диапазоне 0.1 мг/л--100 мг/л, а также продуктов его окисления - фенола (0.01 мг/л-100 мг/л), гидропероксида кумола (10 мг/л-100 мг/л), диметилфенилкарбинола (1 мг/л - 100 мг/л), ацетофенона (0.1 мг/л - 100 мг/л) был выбран метод ВЭЖХ в обращенно-фазовом варианте с использованием хроматографа «Джилсон».

В качестве подвижной фазы использовали смесь метанол-вода в режиме градиентного элюирования (от 90% воды при 0 мин, до 20% воды при 30 мин). При этом использовали колонку Силасорб С18, 5 мкм (250x4мм). УФ детектор работал на длине волны 235 нм.

Таблица 12.

Растворы для градуировки при определении продуктов окисления кумола в воде

№ п/п	Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая концентрация определяемого компонента, (Сi), мг/дм				
			Кумол	Гидропероксид кумола	Фенол	Ацетофенон	Диметилфенилкарбинол
1	500,0	1000	50	100	10	50	50
2	200,00	1000	20	40	4	20	20
5	50,00	1000	5	10	1	5	5
4	10,00	1000	1	2.5	0.25	1	1
5	1,00	1000	0.1	0.25	0.025	0.1	0.1

Для градуировки готовили пять градуировочных растворов объемом 1 л из исходного раствора (концентрации: кумол - 100 мг/л; фенол - 20 мг/л; гидропероксид кумола - 200 мг/л; диметилфенилкарбинол - 100 мг/л; ацетофенон - 100 мг/л). Данные по приготовлению градуировочных растворов приведены в таблице 12.

Для проверки точности анализа были приготовлены два раствора с известными концентрациями компонентов и проанализированы в соответствии с разработанной методикой. Полученные данные приведены в таблице 13.

Таблица 13.

Погрешность измерения концентраций продуктов окисления кумола

№	Вещество	Введено	Найдено	Отн. ошибка
1	Кумол	0.2	0.22	10%
1	Фенол	0.06	0.065	8%
1	Гидропероксид кумола	15	13,4	11%
1	Ацетофенон	0.4	0.44	10%
1	Диметилфенилкарбинол	2	1.8	10%
2	Кумол	10	9.5	5%
2	Фенол	5	4.7	6%
2	Гидропероксид кумола	40	43	8%
2	Ацетофенон	5	5.5	10%
2	Диметилфенилкарбинол	15	13	8%

4.2. Разработка методики определения хлорированных углеводородов (хлороформ, трихлорэтан, четыреххлористый углерод, хлористый метилен, дихлорэтан) в воздухе (ПДК 0,2 мг/м³) методом ГЖХ

Хроматографический анализ проб воздуха на хлороформ, метилхлороформ, четыреххлористый углерод проводили на хроматографе ЛХМ-80 с электроннозахватным детектором. Для разделения хлороформа, трихлорэтана, четыреххлористого углерода, хлористого метилена и дихлорэтана использовали стеклянную колонку длиной 3 м и диаметром 3 мм, заполненную 5%SE-30 на Хроматоне N-AW зернением 0.2- 0.25 мм при температуре термостата колонок 40°C. Расход газа-носителя (азот нулевой чистоты) - 30 мл/мин. Температура детектора 80°C. Во избежание загрязнения детектор прогревали при температуре 200°C до и после проведения анализа. Скорость продувки детектора азотом составляла 75 мл/мин.

Градуировку детектора осуществляли с применением четырех градуировочных смесей, содержащих хлороформ, трихлорэтан, четыреххлористый углерод, хлористый

метилен, дихлорэтан в количествах, представленных в таблице 14. Смеси готовились в гексане, чувствительность детектора к которому очень низка.

Таблица 14.

Градуировочные растворы для определения хлорированных углеводородов

№ п/п	Содержание соединения в 10 мл, в мг				
	CHCl_3	CCl_3CH_3	CCl_4	CH_2Cl_2	$\text{CH}_2\text{Cl}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$
1	1	20	40	60	30
2	10	200	400	600	300
3	20	400	800	1200	600
4	50	1000	2000	3000	1500

При градуировке вводили 1 мкл раствора и строили график зависимости площади пика от количества введенного вещества в мкг.

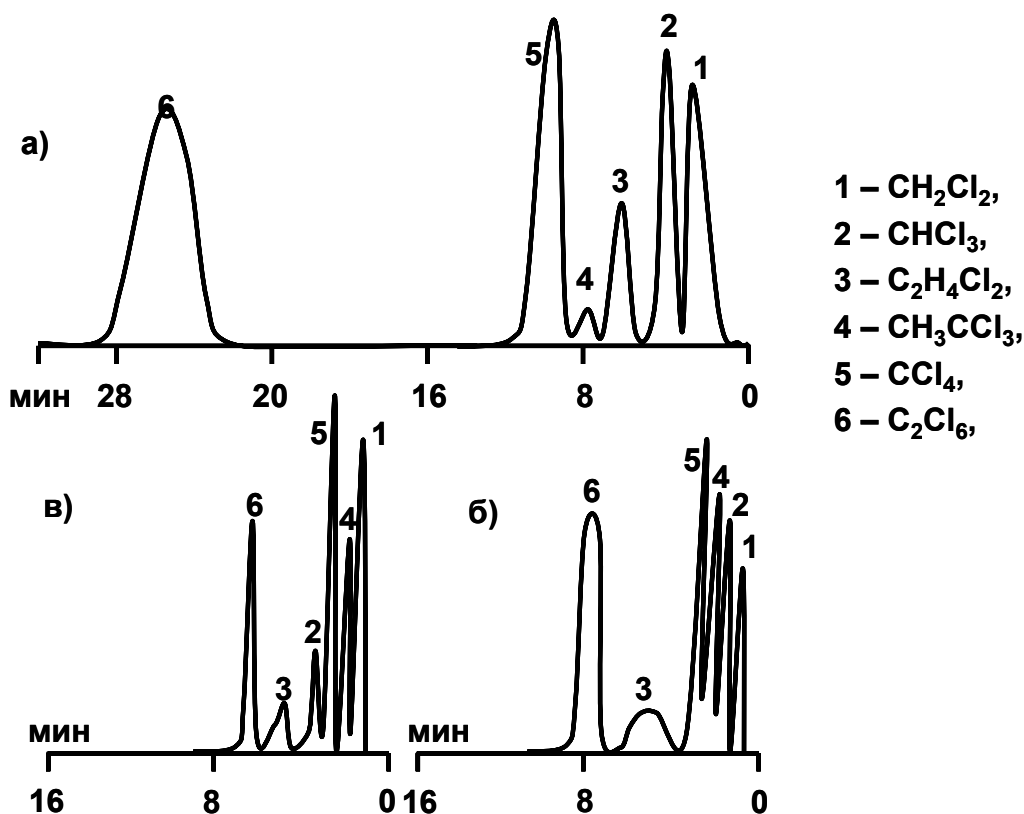


Рис. 16. Хроматограмма смеси галогенированных углеводородов. (колонки: а) 10% Сквалан/Инертон AW DMCS, б) 3% XE-60/Хроматон N-Super, в) 5% XE-30/Хроматон N-Super. Температура колонки 60°С. Температура детектора 120°С. Температура испарителя 120°С. Газ-носитель 30 мл/мин)

Анализ воздуха проводили с использованием предварительного концентрирования на пробоотборных трубках, которые присоединяли к испарителю

хроматографа. Для выбора подходящих сорбентов для концентрирования и последующего анализа были исследованы стандартные сорбенты, применяемые для заполнения наполненных колонок: 5% SE-30/Инертон AW-HMDS, 3% XE-60/Хроматон N-супер, 10% Сквалан/Инертон AW-HMDS, и гидрофобный сорбент Полисорб-1 (сополимер 60% стирола и 40% дивинилбензола). Было найдено, что Полисорб-1 обладает наибольшей, из выбранных нами адсорбентов, адсорбционной емкостью по отношению к анализируемым веществам, что позволяет концентрировать на нем достаточно большие количества микропримесей (рис.16, 17).

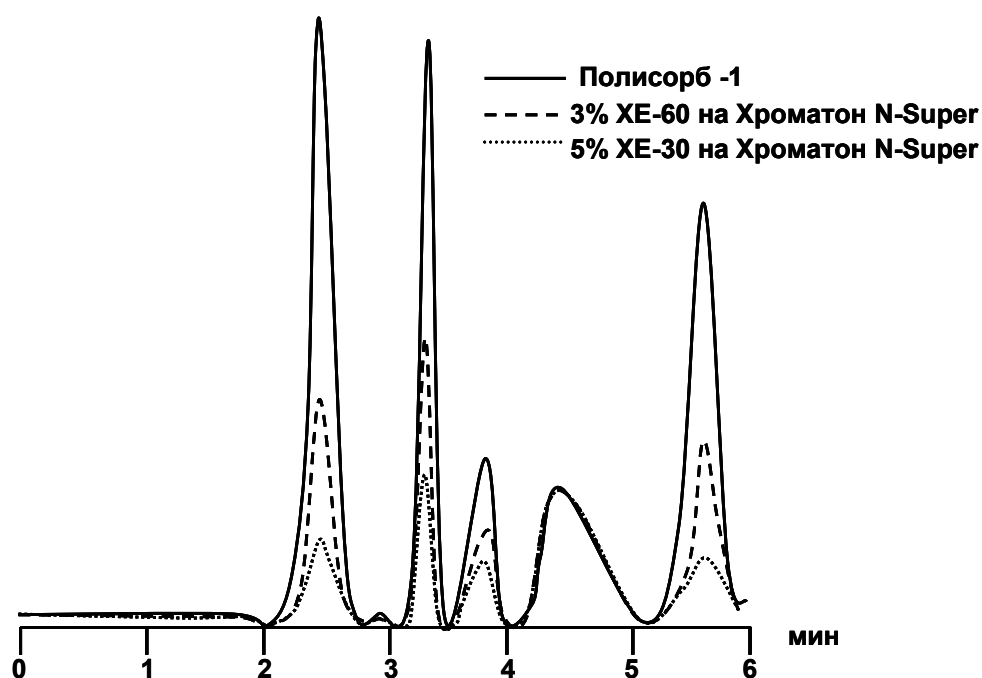


Рис. 17. Анализ смеси хлорированных углеводородов в воздухе с предварительным концентрированием на различных сорбентах

В работе была использована колонка (5 см x 4 мм), заполненная этим сорбентом, через которую прокачивали 1-10 л воздуха со скоростью 100 мл/мин. Далее колонку помещали в испаритель и нагревали до 200°C для более полной десорбции примесей в течение 20 минут, а затем полученную газовую смесь подавали в колонку при указанных условиях анализа.

Концентрации веществ в воздухе определяли по формуле:

$$[C]=M/V \quad (7)$$

где M - измеренное количество компонента по градуировочному графику, в мг;
V - отобранный объем воздуха в м³.

4.3. Определение фенола, пирокатехина и гидрохинона в воде (ПДК 5 мг/м³) методом ВЭЖХ

Для определения фенола (0.01 мг/л - 300 мг/л), пирокатехина (0,1 мг/л - 100 мг/л); гидрохинона (0.1 мг/л - 100 мг/л) был выбран метод ВЭЖХ с предварительным жидкостно-жидкостным концентрированием. В качестве подвижной фазы использовали смесь метанол – вода в режиме градиентного элюирования. При этом использовали колонку Силасорб С18, 5 мкм (250 x 4мм). На УФ детекторе была выбрана длина волны 235 нм.

Экстракцию из 500 мл раствора проводили 4 порциями диэтилового эфира по 15 мл, предварительно насыщая раствор хлористым натрием. Эфир испаряли при комнатной температуре, остаток растворяли в метиловом спирте (0.5 мл) и 20 мкл полученного раствора вводили в хроматограф.

При анализе использовали градуировочные смеси, приготовленные из исходного раствора с концентрацией фенола, пирокатехина и гидрохинона 500 мг/л.

4.4. Методика определения продуктов окисления *n*-ксилола (ПДК 5 мг/м³) методом ВЭЖХ

Продукты окисления *n*-ксилола - *n*-ксилол (0.05 - 200 мг/л), метилбензойную кислоту (0.6 - 100 мг/л), терефталевую кислоту (1 мг/л - 100 мг/л) определяли методом ВЭЖХ.

Определение названных кислот проводили без концентрирования. Использовали градиент 0.1 н раствор тетрабутилгидрооксида аммония в дистиллированной воде/ метанол (в начале анализа 100 % первого элюента, через 25 минут - 80% метанола). Была выбрана длина волны УФ детектора 230 нм. Колонка - Силасорб С18 5 мкм (250 x 4 мм).

При определении *n*-ксилола использовали предварительное концентрирование с помощью жидкофазной экстракции эфиром из 100 мл раствора (3 порции по 5 мл). Полученные экстракты объединяли, эфир упаривали и добавляли 0.5 мл метанола. Далее проводили анализ на *n*-ксилол с использованием элюента 30 % воды - 70% метанола. Для количественного определения соединений использовали градуировочные растворы из исходного раствора с концентрацией соединений 200 мг/л. Этот раствор также использовали как градуировочный при определении

n-ксилола. На рис. 18 приведен градуировочный график для определения продуктов окисления *p*-ксилола.

Для проверки точности анализа было проведено определение концентрации указанных соединений в двух заранее приготовленных смесях (таблица 15).

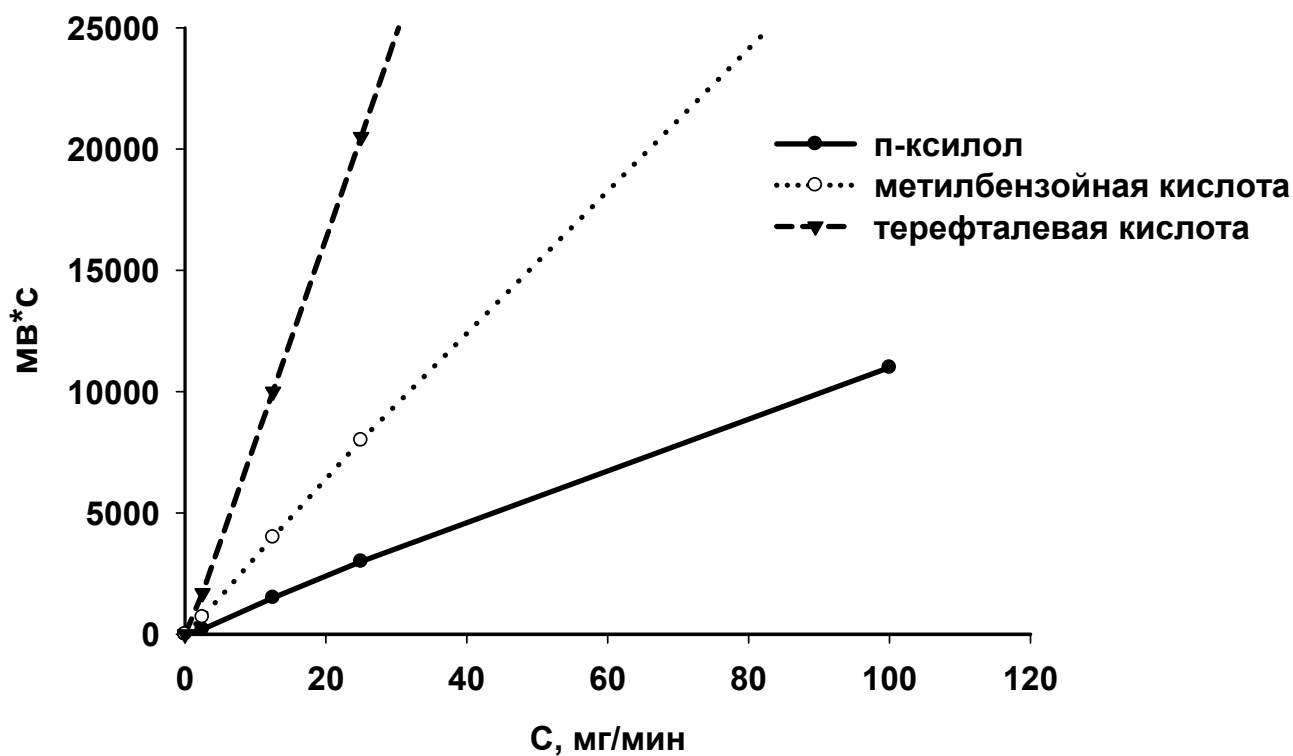


Рис. 18. Градуировочные кривые для определения продуктов окисления *p*-ксилола

Таблица 15.

Определение *n*-ксилола, *n*-метилбензойной и терефталевой кислот в воде

№	Вещество	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	Относительная ошибка, %
1	<i>n</i> -Ксилол	0.5	0.56	12
1	<i>n</i> -Метилбензойная кислота	1.0	1.11	11
1	Терефталевая кислота	1.0	1.13	13
2	<i>n</i> -Ксилол	5.0	5.40	8
2	<i>n</i> -Метил бензойная кислота	10.0	11.00	10
2	Терефталевая кислота	10.0	10.80	8

4.5. Методика определения этиламина в воздухе (ПДК 0,3 мг/м³) и в водных растворах (ПДК 5 мг/м³) методом ВЭЖХ

Определение этиламина в водном растворе в диапазоне концентраций 0,5 мг/л--50 мг/л и в воздухе в диапазоне концентраций 0.01 мг/м³--50 мг/м³ проводили методом ВЭЖХ с предварительным переводом их в бензоильные производные. Анализ проводили при длине волны 254 нм, использовали подвижную фазу вода-метанол (50х50), со скоростью потока 1.5 мл/мин. Использовали колонку Силасорб С18 (5 мкм) 250 x 4 мм. Для проведения градуировки готовили исходный раствор этиламина в воде с концентрацией 0.5 г/л, для чего 0.5 г этиламина растворяли в 1 мл метанола и разводили водой до 1 л. Исходный раствор использовали для изготовления градуировочных растворов, приведенных в таблице 16.

Таблица 16.

Градуировочные растворы, используемые при определении этиламина

№ раствора 1	Объем исходного раствора, см ³	Объем мерной колбы, см ³	Массовая концентрация определяемого компонента, (Сi), мг/дм ³
1	10,0	100	50
2	5,00	100	25
3	2,00	100	10
4	1,00	100	5
5	0,50	100	2.5
6	0,10	100	0.1

На рис. 19 приведены градуировочные графики для определения этиламина.

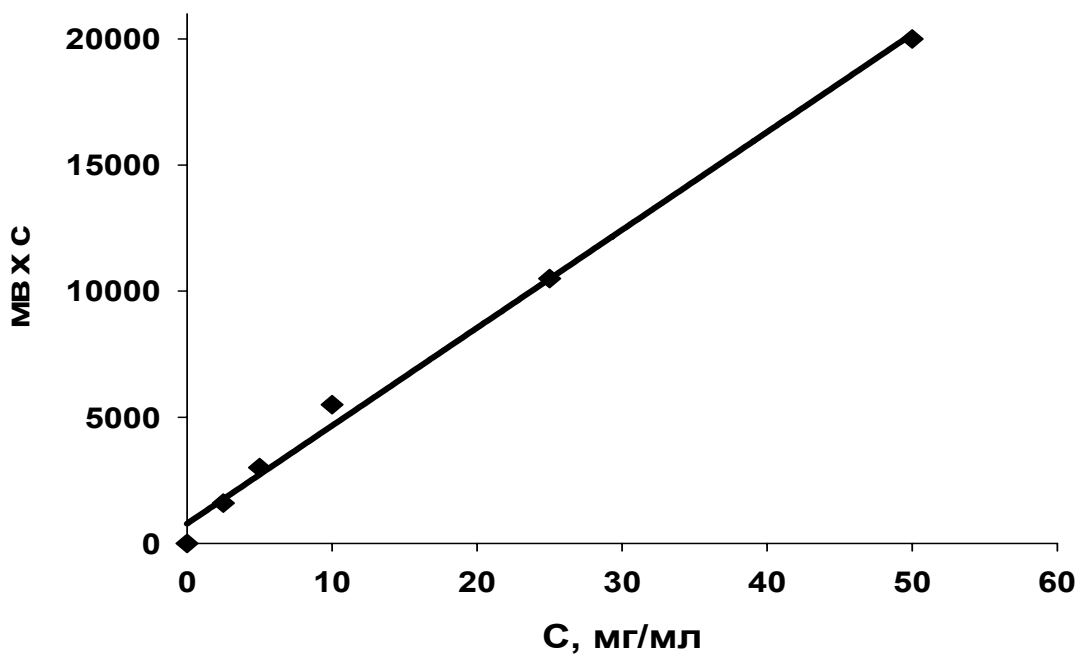


Рис. 19. Градуировочный график для определения этиламина

На рис. 18. показана хроматограмма разделения аминов.

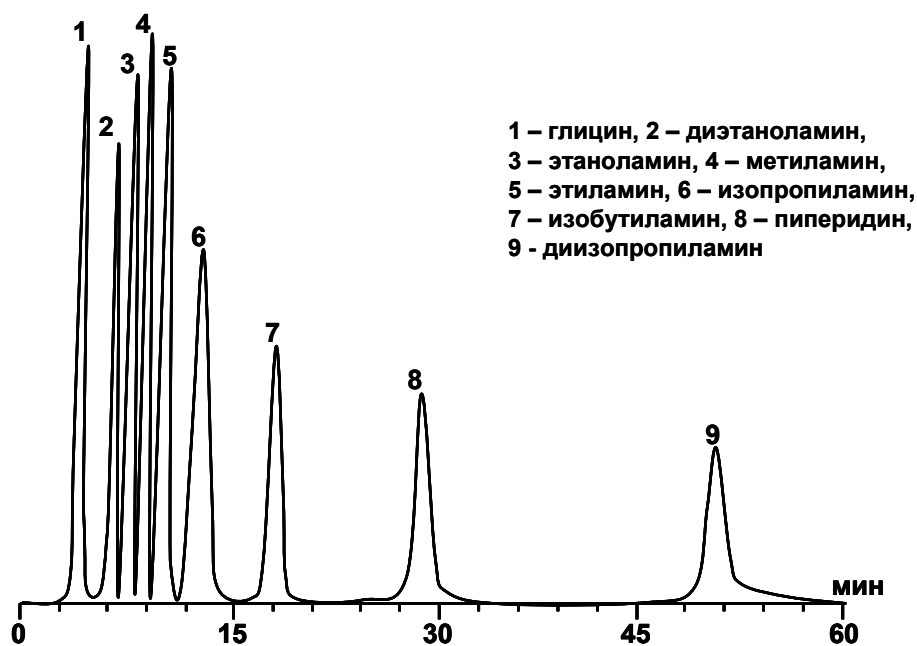


Рис. 18. Хроматограмма разделения аминов (Микрораск-МСН-5 (300x4.6 мм); $\lambda = 254$ нм; элюент – вода/метанол (50:50))

ВЫВОДЫ

- 1) Впервые предложен единый комплексный подход для определения группового и компонентного состава углеводородов в нефтяных фракциях и продуктах их переработки методами капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии.
- 2) Впервые получены силикагели, химически модифицированные катионами алюминия, кальция и железа для группового разделения углеводородов нефти. Разработаны методики хроматографического анализа компонентов моторных топлив и тяжелых нефтяных фракций (в том числе масляных дистиллятов) с использованием фаз на основе катионированных силикагелей. Выявлены взаимосвязи физико-химических и эксплуатационных свойств изученных нефтепродуктов с их составом и структурой, оцениваемых на основании результатов хроматографического анализа.
- 3) Предложен комплекс хроматографических методик, дающих важную информацию по углеводородному составу бензинов каталитического крекинга и риформинга, реактивных и дизельных топлив, смазочных масел, что обеспечило возможность анализа углеводородного состава перечисленных выше материалов и позволило на этой основе давать оценки эксплуатационных качеств нефтепродуктов. Разработанные методики анализа внедрены и используются на Московском нефтеперерабатывающем заводе.
- 4) Впервые разработаны методики определения алкенов в бензинах каталитического крекинга стандарта Евро-4 методом высоко-эффективной жидкостной хроматографии на катионированных силикагелях с применением рефрактометрического детектора. Показано, что результаты анализа хорошо согласуются с данными капиллярной газовой хроматографии.
- 5) Разработаны методики хроматографического определения состава и строения углеводородов нафталинового ряда, содержащиеся в реактивных топливах. Предложены методы оценки физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик нафталинов с применением селективного УФ-детектора.
- 6) Разработаны методические подходы к количественному определению ряда типичных загрязнителей окружающей среды, сопровождающих газо- и нефтеперерабатывающие производства (амины, хлорорганические соединения, фенолы, *n*-ксилол, кумол и продукты их окисления, карбоновые кислоты и др.). Метрологическая оценка разработанных методик показала, что результаты

определения углеводородного состава изученных нефтепродуктов в полной мере соответствуют фактическому содержанию отдельных компонентов в анализируемых продуктах. Разработанные методики внедрены и используются на предприятиях газовой промышленности («Сибур»).

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Егазьянц С.В., Киселев А.В., Никитин Ю.С., Фадеев В.С. Определение индивидуального и группового состава ароматических углеводородов в бензиновых фракциях сочетанием ВЭЖХ и КГХ.// ЖАХ. 1988. Т.53.№4.С.695-700.

2. Егазьянц С.В., Хроматографические методы анализа нефтепродуктов (обзор).// Вестн. МГУ. Сер.2. Химия. 2009. Т.50. № 2. С. 75-99.

3. Егазьянц С.В., Караханова Н.К., Леонтьева С.А., Определение алкенов в бензиновых топливах хроматографическими методами на катионированных силикагелях.// Технологии нефти и газа. 2009. № 1. С. 58-61.

4. Егазьянц С.В. Разделение и анализ дизельных топлив нефти на катионированных силикагелях методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.// Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 2. С. 172-174.

5. Болдинов В.А., Егазьянц С.В., Леонтьева С.А. Определение ароматических углеводородов в масляных дистиллятах нефти методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на катионированных силикагелях. // Химическая Технология. 2009. Т. 10. № 4. С. 218-224.

6. Егазьянц С.В., Караханова Н.К. Определение ароматических углеводородов в реактивных топливах методами капиллярной газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Вестн. МГУ. Сер.2. Химия. 2009. Т. 50. № 1. С. 40-47.

7. Дедов А.Г., Егазьянц С.В., Котова И.И., Кузнецова О.В., Омарова Р.Г. Проблемы определения металлов в товарных бензинах. //Зав. Лаб. 2004. Т. 70. № 12. С. 56-64.

8. Арутюнов Ю.А., Егазьянц С.В., Пилипенко Н.Н., Бебрис Н.К., Никитин Ю.С. Исследование диэлькометрических детекторов для жидкостной хроматографии. // Автоматизация и КИП. Москва. 1975. № 12. С. 12-17.

9. Егазьянц С.В., Караханов Э.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С., Седых А.Д. Гидрирование диоксида углерода в водных растворах полиэтиленоксида. // Нефтехимия. 2001. Т. 41. № 47. С. 293-297.

10. Егазьянц С.В., Караханов Э.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С., Гидрирование диоксида углерода на макрокомплексах рутения в мягких условиях. // Нефтехимия. 2002. Т. 42. № 6. С. 463-466.

11. Егазьянц С.В., Караханов Э.А., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С., Гидрирование диоксида углерода на макромолекулярных родиевых и рутениевых комплексах. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 1. С. 1-11.

12. Егазьянц С.В., Никитин Ю.С. Измерение изотерм адсорбции методом проявительной жидкостной хроматографии. // Межвузовский сборник "Физико-химические методы анализа". Москва. 1980. С. 47-50.

13. Бочков А.С., Егазьянц С.В., Павлушков Г.Г., Щербаков О.Л., Захаров А.Л. Устройство для получения однородного распределения мелкодисперсных материалов и его варианты. // Авторское свидетельство СССР 1987. №. 13265.

14. Егазьянц С.В., Караханов Э.А., Неймеровец Е.Б., Цхай Л.Э., Дедов А.Г., Пшежецкий В.С. Способ получения циклогексилкарбоновых кислот. // Авторское свидетельство СССР. 1987. № 1387354.

15. Egazariants S.V. Separation and analysis of complex oil fractions by combination of Capillary Gas and High Performance Liquid Chromatography. // International symposium on Capillary and Fluid Chromatography. Italy, Riva-del- Garda. 1987. P. 849-850.

16. Егазьянц С.В., Неймеровец Е.Б., Цхай Л.Э., Дедов А.Г., Караханов Э. А., Субботин О.А. Гидрирование ароматических карбоновых кислот в присутствии металл-полимерных катализаторов // Вестн. МГУ. Сер.2. Химия. 1989. Т. 30. № 4. С. 403-405.

17. Egazariants S.V., Pilipenko N.N. Use of propane as eluent in over-critical fluid chromatography. // 10th International Symposium on capillary and fluid chromatography. Riva-del-Garda, Italy. 1989. P. 786-800.

18. Караханов Э.А., Дедов А.Г., Егазьянц С.В., Пулиपुरеселил П., Филиппова Т.Ю. Каталитическое гидрокселирование бензойной кислоты пероксидом водорода. // Нефтехимия. 1992. №2. С. 159-161.

19. Egazariants S.V. Gas chromatographic determination of ethanol and isopropanol in organic solvents and gaseous releases. // J. Microcolumn Separation. 2002. N 1. P. 362-366.

20. Egazariants S.V. Analysis of complex petroleum fractions by CGC and HPLC methods. // International symposium on capillary chromatography. Italy, Riva-del-Garda. 1994. P. 1499-1506.
21. Egazariants S.V. Eluent selection in over-critical fluid chromatography. // 18th International symposium on capillary chromatography. Italy, Riva-del-Garda, 1996, p. 1104-1110.
22. Egazariants S.V., The use of propane as an eluent in supercritical fluid chromatography. // International symposium on capillary chromatography. Riva-del-Garda, Italy. 1993. P. 1621-1622.
23. Egazariants S.V. Determination of individual composition of aromatic hydrocarbons in jet engine fuel by CGC. // International symposium on capillary chromatography. Riva del Garda, Italy. 2004. P. 175.
24. Егазарьянц С.В. Разделение и анализ дизельных топлив нефти методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. // Всероссийская конференция по адсорбции и хроматографии. Москва. 2004. С. 188.
25. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Skorkin V.A. Analysis of soluble supports for metal complex catalyst based on PPI dendrimers using HPLC-MS. // 31 International Symposium of HPLC and related techniques. Belgium, Ghent. 2007. P. 472.
26. Egazariants S.V. Group separation of diesel fuels by HPLC with cationized silica gel. // 31 International Symposium of HPLC and related techniques. Belgium, Ghent. 2007. P. 827.
27. Караханов Э.А., Егазарьянц С.В., Кардашев С.В., Максимов А.Л., Миносьянц С.С., Гидрирование диоксида углерода в присутствии водорастворимых катализаторов на основе полиэтиленоксида. // Российская конференция «Актуальные проблемы нефтехимии». Тезисы докладов. Москва. 2001. С. 203.
28. Egazariants S., Karakhanov E., Minosyants S., Maksimov A., Kardashev S. Hydrogenation of CO₂ to formic acid catalyzed by organic-inorganic Ru and Rh macromolecular complexes. // 10th IUPAC International symposium on macromolecule-metal complexes (MMC-10). Moscow. 2003. P. 121.
29. Егазарьянц С.В., Никитин Ю.С. Получение и исследование селективных адсорбентов для жидкостной хроматографии углеводородов нефти. // Тезисы докладов на II Всесоюзной конференции "Хроматографические процессы и автоматизация измерений". Тарту. 1979. С. 121.
30. Егазарьянц С.В., Никитин Ю.С. Измерение изотерм адсорбции из растворов методом проявительной жидкостной хроматографии. // Тезисы докладов на I

Всесоюзном симпозиуме по молекулярной жидкостной хроматографии. Дзержинск. 1979. С. 64.

31. Егазьянц С.В. Количественный анализ углеводородов в нефтяных фракциях методом жидкостной хроматографии и спектрофотометрии. //Тезисы 6 Дунайского международного симпозиума по хроматографии. Ялта. 1986. С. 140.

32. Egazariants S.V. Group separation of different oil fractions by HPLC. // Theses of 6 American - East European Symposium on LC. Hungary, Balaton. 1986. P. 79.

33. Егазьянц С.В. Вопросы оптимизации разделения в молекулярной жидкостной хроматографии // Тезисы 7 Всесоюзной конференции по адсорбции и хроматографии. Тбилиси. 1986. С. 178.

34. Егазьянц С.В. Новые селективные адсорбенты для группового разделения углеводородов нефти. // Тезисы Всесоюзного совещания по адсорбентам для хроматографии. Косово. 1986. С. 21.

35. Егазьянц С.В., Караханов Э.А., Неймеровец Е.Б., Цхай Л.Э., Дедов А.Г., Анализ ароматических кислот и их гидропроизводных методом ВЭЖХ. // Тезисы 7 Всесоюзной конференции по адсорбции и хроматографии. Тбилиси. 1986. С. 101.

36. Егазьянц С.В., Нарин С.Ю., Филиппова Т.Ю., Караханов Э.А., Дедов А.Г., Разделение и анализ нафталина и продуктов его окисления методом ВЭЖХ// Тезисы 7 Всесоюзной конференции по адсорбции и хроматографии. Тбилиси. 1986. С. 139.

37. Егазьянц С.В., Применение ВЭЖХ к разделению и анализу углеводородов нефти. // Тезисы докладов на 4 Всесоюзном симпозиуме по молекулярной жидкостной хроматографии. Алма-Ата. 1987. с. 97.

38. Egazariants S.V. Quantitative analyses of aromatic hydrocarbons in petroleum fractions of oil by HPLC and spectrophotometry. // 17th International symposium on chromatography. Vienna. 1988. P. 78.

39. Egazariants S.V., Nikitin Yu.S. Adsorption isotherm measurement specificity of solutions by direct-phase liquid chromatography. // 17th International symposium on chromatography. Vienna. 1988. P. 119.

40. Egazariants S.V. Recent progress in HPLC of heavy oil fractions. // 14th International symposium on column liquid chromatography. Stockholm. 1989. P. 78.

41. Egazariants S.V. Use of cationized silica gels for group separation of high-boiling oil fractions by HPLC. // 18th International symposium on chromatography. Amsterdam. 1990. P. 61.

42. Егазьянц С.В., Гришина И.А. Групповые разделения тяжёлых нефтяных фракций методом ВЭЖХ. // Труды 5 Всесоюзного симпозиума по молекулярной жидкостной хроматографии. Рига. 1990. С. 64.
43. Egazariants S.V. Separation and analyses of high-boiling oil fractions on cationized silica gels by HPLC. // 13th International symposium on liquid chromatography. Innsbruck. 1995. P.67.
44. Egazariants S.V. The new achievements in HPLC of high-boiling fractions of petroleum. // 20th International symposium on liquid chromatography. USA, San-Francisco, 1996. P.294.
45. Egazariants S.V., Karakhanov E.A. Analyses of polyarenes, extracted from soil by HPLC. // International symposium on chromatography. Germany. Stuttgart. 1996, P. 363.
46. Egazariants S.V. Determination of pollutions in industrial run off by chromatographic methods. // Theses of International Symposium on Analytical Chemistry InCom. Germany, Dusseldorf. 1996. P. 452.
47. Egazariants S.V. Analysis of complex petroleum fractions by methods HPLC and CGC // International Symposium on Analytical Chemistry InCom. Germany. Dusseldorf. 1996. P. 453.
48. Egazariants S.V. Determination of dangerous substances in industrial wastes by the method of HPLC. // International symposium on analytical chemistry InCom. Germany. Dusseldorf. 1997. P. 422.
49. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Analysis of products of catalytic oxidation of hydrocarbons by HPLC. // Balaton symposium on HPLC methods. Hungary, Siofok. 1997. P. 80.
50. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Analysis of products of catalytic oxidation of hydrocarbons by HPLC. // International Congress on analytical chemistry. Moscow. 1997. P. 571.
51. Egazariants S.V. Determination of dangerous substances in industrial wastes by the method of HPLC. // HPLC Symposium. England, Birmingham. 1997. P. 262.
52. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Quantitative analysis of aromatic hydrocarbons in benzene fraction of petroleum by HPLC. // International symposium on chromatography. Italy, Rome. 1998. P. 116.
53. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. HPLC analysis of contaminants in industrial wastes. // Symposium InCom. Germany, Dusseldorf. 1998. P. 334.

54. Egazariants S.V., Maksimov A.L. Determination of stability constants of olefins and aromatic compounds with cyclodextrin based metallo-complexes by HPLC// Symposium InCom. Germany, Dusseldorf. 1998. P. 332.
55. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Analysis of terminally modified polyethylene oxides by HPLC. // HPLC Symposium. Spain, Grenada. 1999. P. 214.
56. Egazariants S.V., Maksimov A.L. Analysis of gasoline fractions by capillary GC // International symposium on CGC. Italy, Riva-del-Garda. 1998. P. 264.
57. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Determination of phenol, catechol, hydroquinone in water. // Symposium InCom. Germany, Dusseldorf. 2001. P. 315.
58. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Gordeev A.A. Determination of chlorinated hydrocarbons in air. // International symposium on CGC. USA, Las-Vegas. 2001. P. 281.
59. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L., Minosiants S.S., Kardashev S.V. Hydrogenation of CO₂ to formic acid catalyzed by hybrid organic-inorganic Ru and Rh macromolecular complexes. // 10th IUPAC international symposium on macromolecule-metal complexes. Moscow. 2003. P. 91.
60. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Determination of phenol, catechol, hydroquinone in industrial waste by HPLC. // 100 IEAOS of chromatography SBS. Moscow. 2003. P. 283.
61. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Determination of ethyleneglycol and oxidation products of cumene in industrial waste. // 100 IEAOS of chromatography SBS. Moscow. 2003. P. 284.
62. Егазарьянц С.В., Караханов Э.А., Максимов А.Л. Определение этиленгликоля в воде методом ВЭЖХ. // VIII Всероссийский симпозиум по ЖХ. Москва. 2006. С. 123.
63. Егазарьянц С.В., Э.А.Караханов., А.Л.Максимов. Определение продуктов окисления кумола в воде методом ВЭЖХ. // VIII Всероссийский симпозиум по ЖХ, Москва. 2006. С.124.
64. Egazariants S.V. Peculiarities of measurement of isotherm of adsorption from solution by the method of normal-phase eluent liquid chromatography.// 21st International symposium on chromatography. Stuttgart, Germany. 1996. P. 415.
65. Егазарьянц С.В., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Скоркин В.А. Анализ модифицированных дендримеров с использованием метода ВЭЖХ с масс-спектрометрическим детектированием. // Всероссийский симпозиум «Хроматография в химическом анализе и физико-химических исследованиях». Москва. 2007. С. 132.

66. Egazariants S., Karakhanov E., Maximov A., Sakharov D. Study of interaction of calyx[4]pyrogallol arenes with aromatic compounds by HPLC. // 24th International symposium on chromatograph. Leipzig. Germany. 2002. P. 07.

67. Egazariants S.V., Karakhanov E.A., Maksimov A.L. Analysis of products of catalytic oxidation of hydrocarbons by HPLC. // International Congress on analytical chemistry, Moscow. 1997. P. E57.

68. Егазьянц С.В. Разделение и анализ дизельных топлив нефти методом ВЭЖХ и КГХ// Всероссийский симпозиум «Хроматография и хроматографические приборы». Москва. 2008. С. 188.

69. Egazariants S., Karakhanov E., Maximov A. Analysis of products of catalytic oxidation of hydrocarbons by HPLC. // Balaton Symposium, 97th on High-Performance Separation Methods. Hungary, Siofok. 1997. P. 80.