

شناسایی و اندازه گیری دی بنزوتیوفن و برخی مشتقات آلکیل دار آن در گازوئیل

طاهره پورصابری^{۱*}، سید کامران ترکستانی^۱، مصطفی حسنی سعدی^۱، پرویز سلیمانی^۱ و یاسمن سماعی^۲

^۱ عضو هیات علمی پژوهشگاه صنعت نفت، گروه تجزیه و ارزیابی مواد

^۲ گروه شیمی، دانشگاه تربیت معلم

* Poursaberit@ripi.ir

دریافت: ۹۰/۰۹/۲۹ پذیرش: ۹۱/۰۱/۱۷

چکیده

در این مقاله، روشی برای تعیین دی بنزوتیوفن و برخی مشتقات آلکیل دار آن در برش گازوئیل بدون نیاز به جداسازی آنها تدوین شده است. به این منظور از تزریق مستقیم نمونه به دستگاه کروماتوگرافی گازی/طیف سنج جرمی که در حالت مشاهده یون انتخابی تنظیم شده بود، استفاده گردید. با توجه به استخلاف‌های موجود بر روی حلقه دی بنزوتیوفن، پیک‌های متعدد و خوشه‌ای دیده می‌شود که مختص آن خانواده از ترکیبات است. با بدست آوردن الگوی مربوطه می‌توان آن‌ها را بدون داشتن استاندارد در بافت پیچیده ی گازوئیل شناسائی نمود. از روش کروماتوگرافی گازی با آشکارساز انتخابی لومینسانس شیمیائی گوگرد^۱ جهت تأیید کار استفاده گردید.

واژگان کلیدی: اندازه گیری، ترکیبات تیوفنی، گازوئیل، مشاهده یون انتخابی، آشکارساز لومینسانس

شیمیائی گوگرد

^۱ Sulfur Chemiluminescence Detector:SCD

مقدمه

گوگرد سومین عنصر فراوان در نفت خام است. گوگرد ممکن است بصورت سولفید هیدروژن، مرکاپتان، تیواتر، دی سولفید، سولفید کربن، تیوفن و مشتقات آن وجود داشته باشد. خاصیت خوردگی نفت و بوی نامطبوع آن عمدتاً بعلمت وجود این ترکیبات است [۱]. مقدار گوگرد و نوع ترکیبات آلی آن در نفت به منطقه ای بستگی دارد که در آنجا نفت تشکیل شده است. ترکیبات آلی گوگرد دار معمولاً در تمامی برش‌های تقطیر نفت خام وجود دارند. برش‌های با نقطه جوش بالاتر، گوگرد بیشتری داشته و ترکیبات وزن مولکولی بالاتری دارند [۲].

امروزه تولید گازوئیل عاری از ترکیبات آلاینده مدنظر است. گازوئیل مخلوط پیچیده ای از هیدروکربن ها از جمله حلقه‌های آروماتیک چندتائی است که برخی از آنها حاوی ناجور اتم^۲ هایی مانند نیتروژن و گوگرد هستند.

مشخص شده است که هیدروکربن های ناجور اتم به خصوص آنهائی که حاوی گوگرد هستند، نقش مهمی را در آلودگی هوا دارند و دلیل اصلی باران های اسیدی هستند .

ترکیبات گوگرددار کاتالیست های پالایش هیدرو^۳ را مسموم کرده و بعلمت تشکیل اکسی اسید گوگرد باعث تسریع خوردگی در موتورهای احتراق داخلی می شوند [۳و۴] نیاز به داشتن هوای پاک از یکطرف و رعایت الزامات زیست محیطی در مورد حد مجاز گوگرد در محصولات نفتی از سوی دیگر، مبحث گوگردزدائی را در راس امور مهم پالایشگاه ها قرار داده است [۵-۷]. تشخیص و اندازه گیری ترکیبات گوگردی از این جهت حائز اهمیت است

که به طراحی فرآیندهای بهتر گوگردزدائی کمک می نماید. این مسئله نیاز به گسترش روش های دقیق تر با حساسیت کافی برای شناسائی های متداول را افزایش داده است. لازم به ذکر است در برش گازوئیل عمده ترین ترکیبات گوگردی دی بنزوتیوفن و مشتقات آلکیل دار آن هستند (شکل ۱).

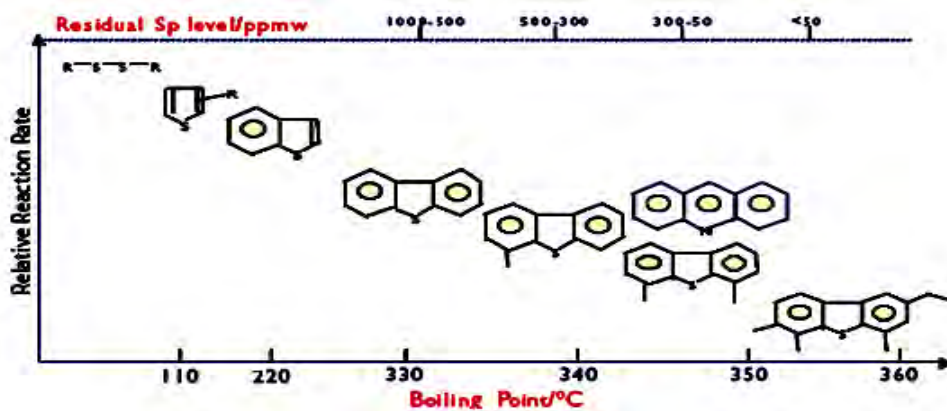
مطالعات نشان می دهد در برخی گزارش ها، ابتدا ترکیبات گوگردی به روش های مختلفی مانند روش های شیمیائی جداسازی شده تا بعد مورد شناسائی قرار گیرند. روش اکسیداسیون یکی از این روش ها است. این روش با خطاهای بسیار زیادی همراه است که از آن جمله می توان به اکسید نشدن برخی از ترکیبات گوگردی و یا احیا نشدن ترکیبات سولفون و سولفوکساید اشاره کرد [۹].

راه دیگری جهت جداسازی ترکیبات آروماتیک از آلیفاتیک، استخراج با حلال DMSO است که ترکیبات آروماتیک را در خود حل می کند. برای اینکه خود حلال DMSO از بخش آروماتیک حذف شود، آن را با آب شستشو داده و در نتیجه دو فاز تشکیل می شود که فاز آبی شامل آب و DMSO بوده و فاز آلی شامل ترکیبات آروماتیک است. اما هیچ روش استخراجی کامل نبوده و راندمان ۱۰۰٪ ندارد. لذا با حذف مرحله ی جداسازی هم تعداد مراحل کاری کاهش یافته و هم عوامل ایجاد خطا کم می شود [۱۰].

هدف از این مطالعه تدوین روشی برای تعیین برخی ترکیبات گوگرددار تیوفنی در برش

² Heteroatom

³ Hydrorefining



شکل ۱ توزیع ترکیبات گوگردی بویژه ترکیبات تیوفنی و مشتقات آن در نفت [۸]

ب) تجهیزات

- دستگاه GC-MS : دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل واریان^۷ CP-۳۸۰۰ مجهز به آشکارساز طیف سنج جرمی مدل ۱۲۰۰ با منبع یونش بمباران الکترونی^۸ و شناساگر جرمی چهار قطبی با ستون موئین VF-5ms, factor- four به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۲۵ میلی متر و ضخامت لایه ۲۵۰ میکرومتر.
- دستگاه GC-SCD : دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل واریان CP-۳۸۰۰ مجهز به آشکارساز لومینسانس شیمیائی گوگرد مدل سیورز^۹ ۳۵۵ با ستون موئین CPSIL5-CB for sulfur به طول ۳۰ متر، قطر داخلی ۰/۳۲

گازوئیل است. به این منظور از روش تزریق مستقیم به دستگاه کروماتوگرافی گازی/طیف سنج جرمی^۴ استفاده شده است. با توجه به نقطه جوش این ترکیبات و تنظیم دستگاه در حالت مشاهده یون انتخابی^۵ و در نظر گرفتن الگوی ظاهر شدن ترکیبات گوگردی می توان به شناسائی آنها اقدام نمود. از روش کروماتوگرافی گازی با آشکارساز انتخابی لومینسانس شیمیائی گوگرد جهت تائید کار استفاده گردید.

بخش تجربی

الف) مواد شیمیائی

- کیت های دی بنزوتیوفن و مشتقات آلکیل دار آنها از شرکت شیمیائی کایرون^۶ خریداری شدند.
- نمونه ی گازوئیل تولیدی شرکت پالایش نفت شهید تندگویان تهران (پالایشگاه تهران).

⁷ Varian

⁸ Electron impact:EI

⁹ Sievers

⁴ GC/MS

⁵ Selected Ion Monitoring:SIM

⁶ Chiron

نمود. این روش برای شناسایی در بافت های پیچیده ای نظیر گازوئیل توصیه می شود. همانطور که مشاهده شد (شکل ۱) در برش گازوئیل عمده ترین ترکیبات گوگردی دی بنزوتیوفن و مشتقات آلکیل دار آن هستند.

جدول ۱ پیک پایه دی بنزوتیوفن و مشتقات آن

نام	پیک پایه
دی بنزوتیوفن	۱۸۴
متیل دی بنزوتیوفن	۱۹۸
اتیل دی بنزوتیوفن	۲۱۲
پروپیل دی بنزوتیوفن	۲۲۶

حال با توجه به پیک پایه دی بنزوتیوفن و همچنین مشتقات آلکیل دار آن ها می توان نمونه مورد نظر را مستقیماً با دستگاه GC/MS در حالت SIM آزمایش نمود. شرایط آزمایش بشرح زیر است:

دمای محل تزریق ۲۸۰ درجه سانتیگراد، حجم تزریق ۱ میکرولیتر؛ دمای اولیه ستون ۴۰°C و زمان توقف ۳ دقیقه، سرعت افزایش دما ۱۰°C/min، دمای نهائی ستون ۲۸۰°C و زمان توقف ۱۵ دقیقه است. دمای فصل مشترک کروماتوگراف گازی و طیف سنج جرمی ۲۸۰ درجه سانتی گراد، دمای منبع تولید یون ۲۰۰°C و انرژی الکترون ها ۷۰ eV در نظر گرفته شده است.

به منظور تائید کار، نمونه ها با دستگاه GC/SCD نیز آزمایش شدند. شرایط آزمایش بشرح زیر است:

دمای محل تزریق ۳۰۰ درجه سانتیگراد، حجم تزریق ۱ میکرولیتر؛ دمای اولیه ستون ۳۵°C و زمان توقف ۴ دقیقه، سرعت افزایش دما

میلی متر و ضخامت لایه ۴ میکرومتر.

ج) روش کار

شناسایی و اندازه گیری نمونه ها بطور تزریق مستقیم به دستگاه GC/MS با منبع یونش EI و در حالت SIM انجام شد. طبق جدول ۱ پیک پایه برای کار کیفی و کمی به کار برده شد. در این حالت دستگاه بطریقی تنظیم می شود که فقط یون های مورد نظر را بدام انداخته و آن ها را شناسایی نماید. این تکنیک همچنین باعث افزایش حساسیت شناسایی می شود؛ چراکه بقیه یون ها (یون های ناخواسته) از سیستم خارج شده و مورد ارزیابی قرار نمی گیرند. باید توجه داشت که یون های انتخابی حتی الامکان باید پایدارترین یون بوده و از طرف بافت^{۱۰} نمونه مزاحمتی نداشته باشند. معمولاً پیک پایه برای این منظور در نظر گرفته می شود. مثلاً دی بنزوتیوفن که دارای جرم ملکولی ۱۸۴ است، پیک پایه آن نیز ۱۸۴ است. حال با توجه به نقطه جوش ترکیب دی بنزوتیوفن و زمان بازداری آن، پس از تزریق استاندارد بنزوتیوفن یون ۱۸۴ ظاهر خواهد شد و انتظار این است که فقط یک پیک دیده شود. اما در مورد ترکیباتی که کربن نامتقارن دارند و دارای ایزومرهای هستند ممکن است پیک ها منحصر به فرد نبوده و با توجه به استخلافات متیل، اتیل و پروپیل بر روی حلقه دی بنزوتیوفنی، پیک های متعدد و حتی در بعضی مواقع خوشه ای دیده شود. در این صورت اگر الگوی خاصی را بتوان برای اینگونه ترکیبات و مشتقات آن ها بدست آورد، می توان بدون داشتن استاندارد، اینگونه ترکیبات را شناسایی

¹⁰ Matrix

دستگاه طیف سنج جرمی قادر نخواهد بود که نوع هیدروکربن را مشخص سازد. بدین منظور بهتر است که از یک ترکیب مانند C₉ نرمال به عنوان استاندارد داخلی استفاده و زمان بازداری آن مشخص شود. حال با توجه به همولوگ بودن ترکیبات هیدروکربنی نرمال پارافین ها (تفاوت در ۱۴ واحد جرمی)، بقیه هیدروکربن‌های نرمال پارافین مشخص خواهند شد.

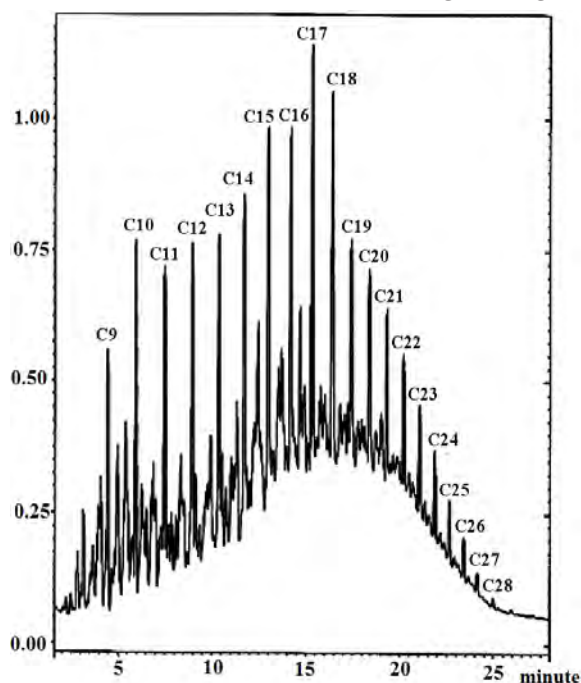
باید توجه داشت که نمونه گازوئیل دارای هیدروکربن‌های آروماتیک، آلیفاتیک و ایزومرهای مربوطه همراه با ناجوراتم‌های مختلفی نظیر گوگرد، نیتروژن و اکسیژن است. در این شرایط از بین ترکیبات موجود در کروماتوگرام، باید دی بنزوتیوفن و ایزومرهای آلکیل دار آن جداسازی، شناسائی و نهایتاً اندازه گیری گردند. همان طور که بیان شد، این کار با روش‌های شیمیائی مشکل و حتی در بعضی مواقع غیرممکن است.

پس دستگاه را برای یون‌هایی که قبلاً تعریف شده تنظیم کرده و کروماتوگرام‌های جرمی هر یک از یون‌ها را بدست می آوریم. شکل ۳ کروماتوگرام جرمی نمونه گازوئیل با یون‌های ۱۸۴ (دی بنزوتیوفن)، ۱۹۸ (متیل دی بنزوتیوفن)، ۲۱۲ (اتیل دی بنزوتیوفن) و ۲۲۶ (پروپیل دی بنزوتیوفن) را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود پیک مربوط به یون ۱۸۴ که مربوط به دی بنزوتیوفن است بصورت تک و منفرد در زمان ۳۱ دقیقه ظاهر می شود ولی برای C₁- دی بنزوتیوفن پیک سه تائی در محدوده ی ۳۳-۳۵ دقیقه و برای C₂ و C₃ پیک چند تائی در محدوده های زمانی ۳۵-۳۶/۵ و ۳۷-۳۹ دقیقه دیده می شوند.

۵ °C/min، دمای نهائی ستون ۱۵۰ °C و زمان توقف ۳۰ دقیقه است. دمای کوره SCD ۸۰۰ °C در نظر گرفته شد.

نتایج و بحث

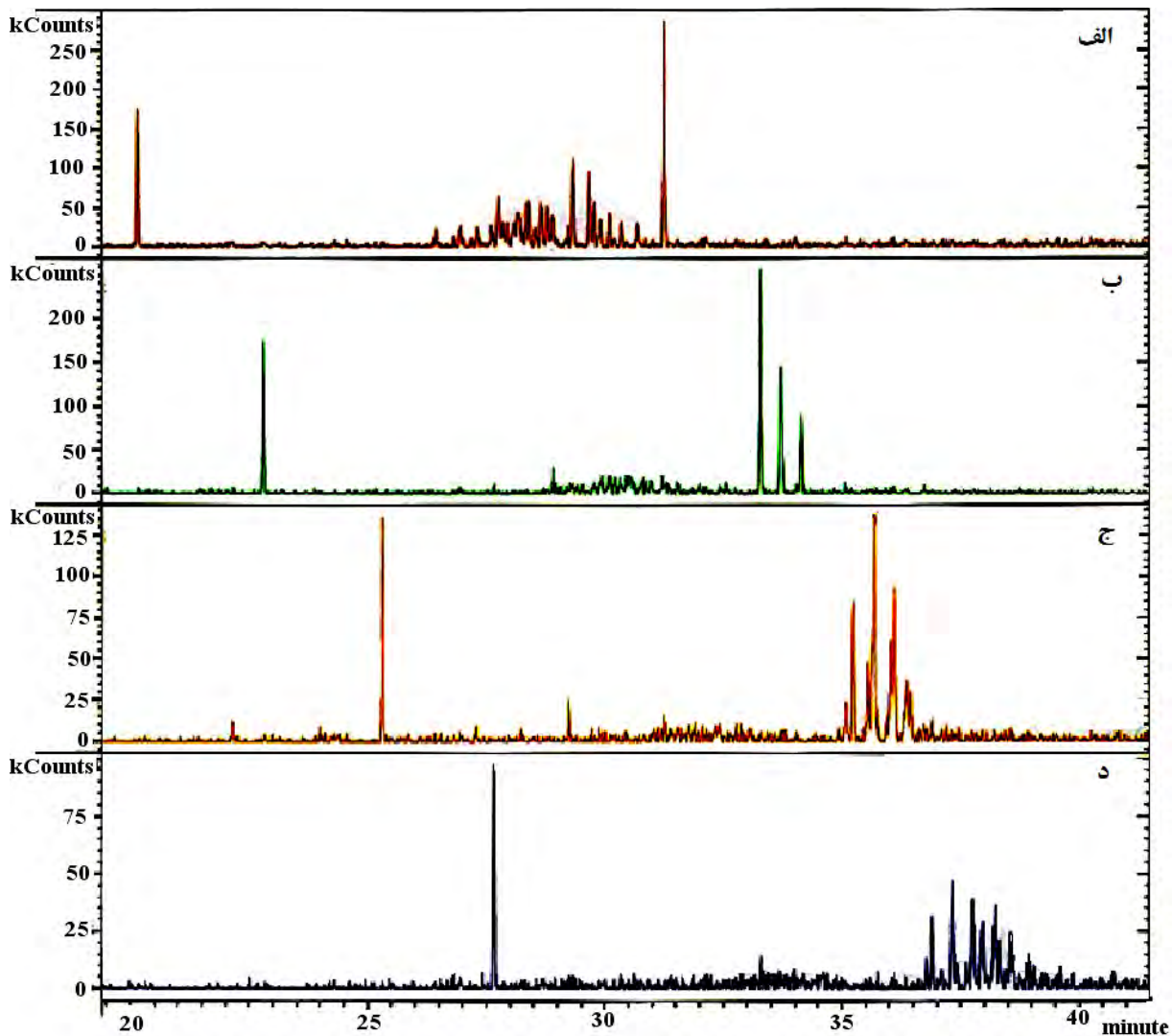
ابتدا نمونه ی گازوئیل تولیدی پالایشگاه تهران در حالت اسکن کامل به دستگاه GC/MS تزریق شد. کروماتوگرام یون کل (¹¹TIC) در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲ کروماتوگرام یون کل (TIC) نمونه گازوئیل

همانطور که در کروماتوگرام بالا مشهود است، محدوده ترکیبات هیدروکربنی برای گازوئیل مورد استفاده C₉ الی C₂₈ است. لازم به ذکر است که این محدوده برای نمونه‌های مختلف متفاوت است. برای اینکه تعداد ترکیبات نرمال مشخص شوند توصیه می شود که از استاندارد هیدروکربنی استفاده شود. از آنجاکه طیف جرمی ترکیبات هیدروکربنی مشابه هم هستند، لذا

¹¹ Total Ion Chromatogram



شکل ۳ کروماتوگرام جرمی نمونه گازوئیل با یون‌های (الف) ۱۸۴ مربوط به دی بنزوتیوفن؛ (ب) ۱۹۸ مربوط به ایزومرهای C_1 -دی بنزوتیوفن؛ (ج) ۲۱۲ مربوط به ایزومرهای C_2 -دی بنزوتیوفن و (د) ۲۲۶ مربوط به ایزومرهای C_3 -دی بنزوتیوفن

بنزوتیوفن، ۷۲ یا ۸۲ یا ۷۳-دی متیل دی بنزوتیوفن، ۴۱ یا ۶۱ یا ۸۱-دی متیل دی بنزوتیوفن، ۳۱-دی متیل دی بنزوتیوفن، ۷۱ یا ۹۱ یا ۴۳-دی متیل دی بنزوتیوفن، ۳۲-دی متیل دی بنزوتیوفن و ۲-دی متیل دی بنزوتیوفن هستند. چندتایی مشاهده شده برای C_3 -دی بنزوتیوفن مربوط به ایزومرهای پروپیل دی بنزوتیوفن، ۴-پروپیل دی بنزوتیوفن، ۴-اتیل-۶-متیل دی بنزوتیوفن، اتیل متیل دی

با توجه به نقاط جوش ترکیبات، پیک سه تایی مشاهده شده برای C_1 -دی بنزوتیوفن مربوط به ایزومرهای ۴-متیل دی بنزوتیوفن، ۲ یا ۳-متیل دی بنزوتیوفن و ۱-متیل دی بنزوتیوفن هستند. چندتایی مشاهده شده برای C_2 -دی بنزوتیوفن مربوط به ایزومرهای اتیل دی بنزوتیوفن، ۴ و ۶-دی متیل دی بنزوتیوفن، ۲-اتیل دی بنزوتیوفن، ۲ و ۴-دی متیل دی بنزوتیوفن، ۲ یا ۳ و ۶-دی متیل دی

شرایط مطلوب کروماتوگرافی گازی که قبلاً ذکر شد به دستگاه تزریق و با استخراج یون‌های مورد نظر، کروماتوگرام هر یک از یون‌ها بدست می‌آمد. با توجه به الگوی بدست آمده، ترکیبات شناسائی و به کمک منحنی کالیبراسیون اندازه گیری شدند (جدول ۲).

جدول ۲ لیست مقادیر ترکیبات دی بنزوتیوفنی و مشتقات آن‌ها در نمونه ی گازوئیل

ردیف	ترکیب	غلظت (ppm)
۱	دی بنزوتیوفن	۸۴/۱۹
۲	۴-متیل دی بنزوتیوفن	۲۰/۵۲
۳	۲یا ۳-متیل دی بنزوتیوفن	۳۰/۹۲
۴	۱-متیل دی بنزوتیوفن	۴۲/۷۰
۵	۶و ۴-دی متیل دی بنزوتیوفن	۳۱/۵۶
۶	۲-اتیل دی بنزوتیوفن	۲۲/۶۵
۷	۴و ۲-دی متیل دی بنزوتیوفن	۳۹/۵۶
۸	۶و ۲ یا ۶و ۳-دی متیل دی بنزوتیوفن	۳۳/۸۹
۹	۷و ۲ یا ۸و ۲ یا ۷و ۳-دی متیل دی بنزوتیوفن	۲۶/۸۰
۱۰	۴و ۱ یا ۶و ۱ یا ۸و ۱-دی متیل دی بنزوتیوفن	ND*
۱۱	۳و ۱-دی متیل دی بنزوتیوفن	۲۷/۷۰
۱۲	۷و ۱ یا ۹و ۱ یا ۴و ۳-دی متیل دی بنزوتیوفن	۴۹/۲۴
۱۳	۳و ۲-دی متیل دی بنزوتیوفن	۳۲/۳۶
۱۴	۲و ۱-دی متیل دی بنزوتیوفن	۴۲/۵۶
۱۵	۴-پروپیل دی بنزوتیوفن	۱۹/۱۴
۱۶	۴-اتیل-۶-متیل دی بنزوتیوفن	ND
۱۷	اتیل متیل دی بنزوتیوفن	ND
۱۸	۶و ۴و ۲-تری متیل دی بنزوتیوفن	۱۳/۶۰
۱۹	۶و ۴و ۱-تری متیل دی بنزوتیوفن	۱۳/۳۴
۲۰	۶و ۴و ۳-تری متیل دی بنزوتیوفن	۱۳/۸۵

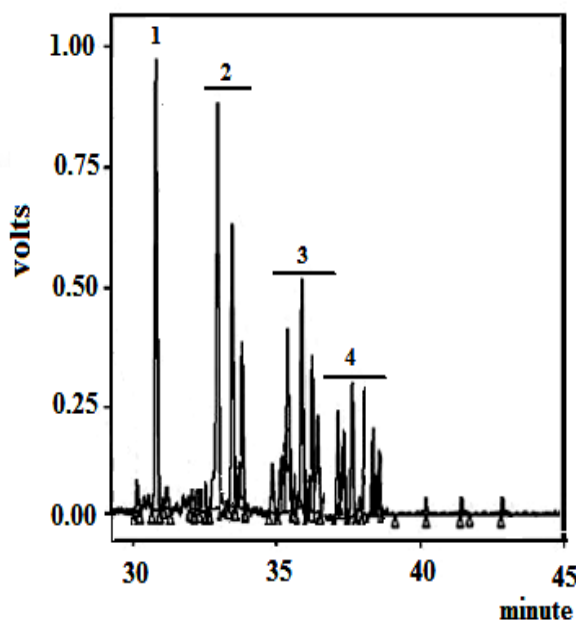
*ND=Not Detected

نتیجه گیری

در این تحقیق روشی برای شناسائی و اندازه گیری دی بنزوتیوفن و مشتقات آلکیل دار

بنزوتیوفن، ۲و ۴و ۶-تری متیل دی بنزوتیوفن، ۳و ۴و ۶-تری متیل دی بنزوتیوفن و ۳و ۴و ۶-تری متیل دی بنزوتیوفن هستند.

شکل ۴ کروماتوگرام نمونه گازوئیل را با دستگاه GC-SCD نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود پیک مربوط به دی بنزوتیوفن بصورت تک و منفرد، برای C₁-دی بنزوتیوفن بصورت سه تایی و برای C₂ و C₃ بصورت چند تایی ظاهر شده که تائیدی بر کار انجام شده توسط GC/MS است.



شکل ۴ کروماتوگرام دستگاه GC-SCD مربوط به یک نمونه گازوئیل (۱. دی بنزوتیوفن ۲) متیل دی بنزوتیوفن (۳) اتیل دی بنزوتیوفن (۴) پروپیل دی بنزوتیوفن.

حال به توجه به شناسائی ترکیبات دی بنزوتیوفن و مشتقات آلکیل دار آن در برش گازوئیل می توان هریک از ترکیبات فوق را اندازه گیری نمود. نکته اساسی این است که قبل از هر نوع تزریق و کار کمی، باید دستگاه طیف سنج جرمی کالیبره شود. این کار با تزریق ماده FC-43 انجام شد. منحنی کالیبراسیون رسم گردید؛ سپس نمونه گازوئیل مورد نظر را طبق

نمایند. با توجه به الگوی ارائه شده در این تحقیق، می توان بدون نیاز به تزریق استاندارد این ترکیبات را شناسائی نمود.

آن در برش گازوئیل بدون نیاز به جداسازی و با تزریق مستقیم نمونه به دستگاه GC/MS تدوین شد. اساس کار بر مبنای بدست آوردن الگوی خاصی است که هر خانواده از ترکیبات استخلاف دار در حالت مشاهده ی یون انتخابی ظاهر می

منابع

1. Czogalla, C.D., Boberg, F., Sulfur compounds in fossil fuels I. Sulfur Reports. 3, 1983, pp. 121-167.
2. Damste, J.S.S., Rijpstra, W.I.C., deLeeuw, J.W., Schenck, P.A. Origin of organic sulfur compounds and sulfur containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. Organic Geochemistry. 13, 1988, pp. 593-606.
3. Kilbane, J.J., Trends Biotechnology, 7, 97, 1989.
4. Monticello, D.J., Current Opinion in Biotechnology, 11, 540, 2000.
5. Kleinjan, W.E., Keizer, A.D., Janssen, A.J.H. Topics in current chemistry, Springer Verlag, 2003, pp. 167-188.
6. US EPA Clean Air Act Tier 2; 1999.
7. US EPA, Regulatory announcement: heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements; December 2000.
8. Whitehurst, D.D., Isoda, T., Mochida, I. Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds. Advances in catalysis, 42, 1998, pp. 345-471.
9. Andersson, J.T. Polycyclic aromatic sulfur heterocycles. I. Use of hydrogen peroxide oxidation for the group separation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their sulfur analogs. International Journal of Environmental Analytical Chemistry. 48, 1992, pp. 1-15.
10. Drushel, H.V., Sommers, A.L. Isolation and characterization of sulfur compounds in high boiling petroleum fractions. Analytical Chemistry. 39, 1967, pp. 1819-1829.