

Grzegorz BOCZKAJ<sup>1</sup>, Sebastian ZALEWSKI<sup>1</sup>, Marian KAMIŃSKI<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska,

<sup>2</sup>Grupa LOTOS S.A. 80-718 Gdańsk, ul. Elbląska 135,

\*Autor do korespondencji: e-mail: markamin@pg.gda.pl

### Wykorzystanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej w normalnym układzie faz (NP-HPLC) do badania przecieku w instalacji reformingu

**Streszczenie:** Praca dotyczy zbadania możliwości, opracowania nowej procedury badawczej oraz dokonania oznaczeń *m*-krezolu w strumieniu produktu z procesu reformingu katalitycznego techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz normalnych, z detektorem spektrofotometrycznym typu DAD (NP-HPLC-UV-VIS/DAD). Opracowana procedura stanowi alternatywę dla innych procedur wykorzystujących klasyczne techniki analityczne, albo wykorzystanie znaczonego promieniotwórczo "traserą". Aplikacja znajduje zastosowanie w kontroli przecieków na linii wsad-produkt w instalacjach reformingu ze zintegrowaną wymianą ciepła. Jako marker nieszczelności stosuje się *m*-krezol dodawany do strumienia wsadu.

Badania niniejszej pracy pokazują, że zastosowanie „markera nieszczelności” wykazującego znaczne różnice polarności względem składu strumienia wsadu oraz produktu warunki NP-HPLC umożliwiają uzyskanie zadawalającego rozdzielnie *m*-krezolu od składników reformingu katalitycznego, a także od składników wsadu do instalacji reformingu benzyn oraz wykonanie dokładnego oznaczenia *m*-krezolu na poziomie LOQ ok. 0.1 ppm w reformacie, w czasie znacznie krótszym, niż w przypadku zastosowania "klasycznych" technik i metod analitycznych. W przypadku kalibracji metody należy uwzględnić konieczność stosowania metodyki dodatku wzorca w przypadku badania zawartości krezolu w reformacie oraz możliwość wystąpienia znaczących różnic wartości współczynnika odpowiedzi "markera" względem wsadu. Bardzo korzystne jest także wykorzystywanie w tych badaniach techniki przepływu zwrotnego eluentu w kolumnie HPLC (EBF).

**Słowa kluczowe:** wysokosprawna chromatografia cieczowa w normalnych układach faz (NP-HPLC), reforming katalityczny benzyn, reformaty, wsady, *m*-krezol, analityka śladowa, oznaczanie.

### Process control of leakages in refinery reforming plant by means of Normal Phase High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

**Abstract:** The paper concerns the possibility of *m*-cresol quantification in the product stream of catalytic reforming process by normal phase high performance liquid chromatography with UV-VIS diode array detector (NP-HPLC-UV-VIS/DAD). The developed procedure provides an alternative to other procedures that uses classical analytical techniques or a radioactive tracer. The application is used to control leakage on the product-batch line in reforming systems with an integrated heat exchange. As a leak marker a meta-cresol added to the feed stream was used.

Studies of this paper shows that the use of "leakage marker" which exhibits significant differences in polarity with respect to the composition of the feed and product streams allows to use a NP-HPLC to perform precise quantitative analysis at a 0,1 ppm LOQ level with much shorter time than with the use of classical analytical methods. In the case of the method calibration the possibility of significant differences in response factors of the marker with respect to the batch and product matrices should be taken into account. In the case of such differences correct determination of the leakage degree can be difficult. The use of eluent backflush (EBF) in the HPLC column is very preferred in the procedure.

**Key words:** normal phase high performance liquid chromatography (NP-HPLC), catalytic reforming process of naphtha, reformate, batch streams, *m*-cresol, trace analysis, quantitative analysis.

## 1. Wstęp (Introduction)

Podczas realizacji zakładowej kontroli procesowej, niekiedy stwierdza się odchylenia wartości parametrów oznaczanych poza dopuszczalny zakres wahań przyjętych dla normalnej pracy instalacji produkcyjnych. W przypadku stwierdzenia niezgodności, konieczne jest stwierdzenie jej przyczyny. W przypadku instalacji przemysłu rafineryjnego, źródło nieodpowiednich parametrów produktu może wynikać przede wszystkim z nieodpowiedniego składu „wsadu”, spadku aktywności katalizatora lub zaistnienia nieszczelności instalacji. Wymiana złoża katalizatora jest niezwykle kosztowna i w przypadkach spadku efektywności procesu konieczne jest wyeliminowanie pozostałych hipotetycznych przyczyn.

Interesującym przykładem postępowania w tego typu przypadkach jest proces reformingu. Głównym celem procesu jest „podniesienie” wartości liczby oktanowej wsadu, który po konwersji będzie stanowił cenny „wysokooktanowy” składnik benzyn. Spadek wartości liczby oktanowej produktu może oznaczać obniżenie aktywności katalizatora lub może wynikać z innych przyczyn. Procedura kontrolna dostawców katalizatorów do procesu reformingu zaleca kontrolę parametrów wsadu oraz możliwości wystąpienia nieszczelności na linii wymiany ciepła wsad-produkt. W przypadku kontroli parametrów wsadu zastosowanie znajdują standardowe metodyki badań parametrów strumieni pochodzenia naftowego. Kontrolę nieszczelności można natomiast wykonać z zastosowaniem kilku opracowanych na te potrzeby procedur. W każdym przypadku podejście polega na zastosowaniu „markera” wprowadzanego do wsadu, który w warunkach procesu reformingu ulega 100% konwersji. W przypadku braku przecieku na linii wsad-produkt w strumieniu produktu nie stwierdza się obecności „markera”, natomiast gdy ma miejsce przeciek „marker” zostaje wykryty w strumieniu produktu. Na podstawie znanego stężenia markera we wsadzie oraz oznaczonego stężenia w strumieniu produktu (reformatu) możliwe jest stwierdzenie oraz oszacowanie stopnia nieszczelności. Istnieje kilka alternatywnych – dopracowanych procedur stwierdzania nieszczelności w wymienniku ciepła:

1. Zastosowanie „markera” w postaci związku z grupy fenoli (najczęściej krezolu), który wprowadza się do wsadu w znanej ilości. Marker powinien mieć stężenie ok. 500 ppm (m/m) we wsadzie wprowadzanym do instalacji. Czas wprowadzania powinien wynosić ok. 2 godziny. Próbkę produktu pobiera się z separatora co kilka minut. W warunkach reformingu – szczególnie w przypadku katalizatorów platynowych (Platforming) krezol ulega rozkładowi i nie powinien zostać wykryty w strumieniu produktu. Obecność krezolu oznacza przedostawanie się części wsadu do strumienia produktu w wyniku nieszczelności w wymienniku ciepła. Oznaczenie krezolu wykonuje się według procedury UOP 464 [1]. W skrócie metodyka polega na, ekstrakcji fenolanu z matrycy węglowodorowej roztworem ługu oraz dokonaniu oznaczenia końcowego metodą kolometryczną. W przypadku złożonej matrycy próbki, konieczne okazuje się wykonanie – dodatkowo - destylacji z parą wodną.

2. Zastosowanie barwnika wprowadzanego do wsadu i obserwacja zabarwienia produktu w separatorze produktów. Rodzaj barwnika jest tak dobierany, aby w warunkach procesu następował jego całkowity rozkład – obecność zabarwienia w produkcie świadczy o przecieku. Wadą tej procedury są ograniczenia związane ze składem elementarnym barwnika – nie powinien zawierać metali, a także azotu (występuje w dużej liczbie barwników), który może zatruwać katalizator.

3. Oznaczanie n-nonanu. W warunkach procesu n-nonan naturalnie obecny we wsadzie powinien ulegać konwersji na poziomie >99,5 %. Z porównania zawartości we wsadzie i produkcie wnioskuje się o obecności przecieku. W reformacie oznaczenie n-nonanu jest możliwe z wykorzystaniem techniki GC.

4. Oznaczania alkilowanych pochodnych cykloheksanu. Wsad do reformingu zawiera z reguły od 1-4% cykloheksanu i jego alkilowych pochodnych. Strumień produktu nie powinien zawierać alkilocykloheksanów, ponieważ ulegają one konwersji do alkilopochodnych benzenu.

5. Zastosowanie związków chemicznych znaczonych izotopowo dodawanych do wsadu. Dobieranych jak opisane powyżej 1-4.

Dokonanie oznaczeń bardziej polarnych, niż związki aromatyczne, składników próbki w alternatywie do klasycznych metod oznaczeń np. krezole wg UOP 464, jest możliwe z wykorzystaniem chromatografii cieczowej w układzie faz normalnych (NP-HPLC) [2-3]. W przypadku bardzo złożonej matrycy węglowodorowej za niezbędne dla oznaczania określonej grupy lub pojedynczej substancji chemicznej okazuje się użycie sprzężenia kilku układów rozdzielczych zapewniających rozdzielenie względem różnych właściwości fizykochemicznych składników (tj. polarność, promień hydrodynamiczny cząsteczki, temperatura wrzenia) [4-5]. Wykorzystanie technik chromatograficznych alternatywnie do klasycznych technik analitycznych, często może umożliwić dokonanie oznaczeń w znaczeni krótszym czasie, a także uzyskanie szeregu dodatkowych informacji o analizowanej próbce. Nie bez znaczenia jest również ogromny potencjał technik chromatograficznych w zakresie automatyzacji procedury.

W niniejszej pracy podjęto próbę zastąpienia „żmudnych” metodyk klasycznych oznaczeń krezolu metodyką wykorzystującą wysokosprawną chromatografię cieczową w normalnym układzie faz (NP-HPLC). W pracy zbadano również możliwość wykorzystania chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) jako alternatywną metodę oznaczania izomerów krezolu w reformacie.

## 2. Część eksperymentalna (Experimental)

### 2.1. Materiały (Materials)

W badaniach wykorzystano próbki wsadu i produktów z procesu reformingu dostarczone z Grupy LOTOS S.A. oraz *meta*-krezol (cz.; POCH). Do badań techniką GC-MS stosowano hel (5,0N; Linde Gas). W badaniach techniką NP-HPLC zastosowano eluenty (czystość: HPLC; Merck).

### 2.2. Aparatura (Instruments)

W badaniach techniką GC-MS zastosowano chromatograf gazowy HP 5890 series II wyposażony w kolumnę: 60 m x 0,25 mm (ID) x 0,25  $\mu$ m (DB5ms) (Agilent) i spektrometr mas HP 5972 (Hewlett Packard, USA).

W badaniach techniką NP-HPLC wykorzystano gradientowy chromatograf ciekłowy LaChrom (Merck-Hitachi), wyposażony w czterokanałowy system elucji gradientowej z zaworami proporcjonującymi, pompę L-7100 z możliwością programowania składu cieczy po stronie ssącej (tzw. gradient niskociśnieniowy), zawór dozujący Rheodyne Rh-7725i z pętlą dozującą 1200  $\mu$ l, termostat L-7350 z systemem chłodzenia 7350i, detektor spektrofotometryczny z matrycą fotodiodową typu UV-DAD 7450A, detektor refraktometryczny L-7490, detektor fluorescencyjny L-7480, komputer z oprogramowaniem HSM-7000, wersja 3.1.1. Dodatkowo, aparat został wyposażony w sześciodrogowy, dwupołożeniowy zawór V 7226 (Knauer) do zmiany kierunku przepływu eluentu w kolumnie- *backflush*. W badaniach zastosowano kolumnę do HPLC wypełnioną żelami krzemionkowym- Nucleosil Si 50, 3  $\mu$ m, 250x4 mm (Mecheray – Nagel).

### 2.3. Metody postępowania (Methods)

Wsad do procesu reformingu został wzbogacony o marker (*m*-krezol), poprzez dozowanie do wsadu 12 kg markera w czasie 27 minut, ze stałym natężeniem przepływu. Obciążenie instalacji reformingu wynosiło 50 ton na godzinę. Do badań pobrano próbki wsadu bez dodatku oraz z dodatkiem markera oraz próbki produktu pobierane co 5 minut po opóźnieniu 10 minut od rozpoczęcia dozowania markera. W pracy zastosowano dwie alternatywne procedury badawcze:

1. Technikę kapilarną chromatografii gazowej sprzężonej ze spektrometrią mas (GC-MS) – w trybie SCAN - dobór warunków rozdzielania oraz detekcji) oraz SIM (ang. Single Ion Monitoring) – selektywna detekcja charakterystycznych wartości stosunku masy do ładunku ( $m/z$ ) dla krezolu w warunkach wysokiej czułości aparatu.

2. wysokosprawnej chromatografii ciekłowej w normalnym układzie faz (NP-HPLC) z przepływem zwrotnym eluentu w kolumnie (EBF) z detektorem spektrofotometrycznym UV-VIS z matrycą fotodiodową (UV-DAD) – NP-HPLC-EBF-UV-VIS/DAD oraz z detektorem refraktometrycznym (RID) i fluorescencyjnym (FLD).

#### 2.3.1. Kapilarna chromatografia gazowa sprzężona ze spektrometrią mas (GC-MS)

Warunki rozdzielania: Próbki reformatu dozowano bezpośrednio w trybie split, objętość dozowania 0,4  $\mu$ l. Przepływ gazu nośnego wynosił 1 mL/min. Początkowa temperatura rozdzielania wynosiła 35°C (utrzymywana 5 minut), a następnie rozdzielanie prowadzono z narostem 10°C/min do temperatury końcowej 200°C (15 min.). Temperatura dozownika wynosiła 265°C, a linii transferowej GC-MS 285°C.

Warunki detekcji:

Tryb SCAN – zakres  $m/z$  od 34-200

Tryb SIM – detekcja jonów o wartościach  $m/z$  108 i 107 (charakterystycznych dla *m*-krezolu)

W celu wstępnej oceny możliwości zastosowania techniki GC-MS w tym badaniu analizowano próbki reformatu uzyskane dla wsadu bez dodatku markera oraz próbki z dodatkiem *m*-krezolu.

### 2.3.2. Wysokosprawna chromatografia cieczowa w układzie faz normalnych (NP-HPLC)

Jako eluent zastosowano mieszaninę Heksan-MTBE (86:14 v/v), przepływ: 1,5 ml/min; Temperatura: 30°C. Próbkę procesową dozowano bezpośrednio w objętości 200 µl. Detekcja: UV-VIS-DAD w zakresie długości fali światła UV-VIS – 220 do 500 nm;

Kalibracja została wykonana na podstawie powierzchni pików dla chromatogramów wykonanych z zastosowaniem detektora UV-VIS / DAD, dla długości fali w maksimum widma krezolu w zakresie długości fali ok. 280 nm.

### 2.3.3. Analiza ilościowa - wysokosprawna chromatografia cieczowa w układzie faz normalnych (NP-HPLC)

Oznaczeń dokonano na podstawie chromatogramu UV-DAD przy długości fali 278 nm z wykorzystaniem metody wzorca zewnętrznego w zakresie stężeń 0,05 - 10 ppm. Granicę wykrywalności (LOD) i oznaczalności (LOQ) wyznaczono jako stosunek sygnału (S) do poziomu szumów (N), dla granicy wykrywalności S/N=3, a granicy oznaczalności S/N=6.

Na etapie walidacji metodyki wyznaczono LOD = 0,023 ppm i LOQ=0,047 ppm.

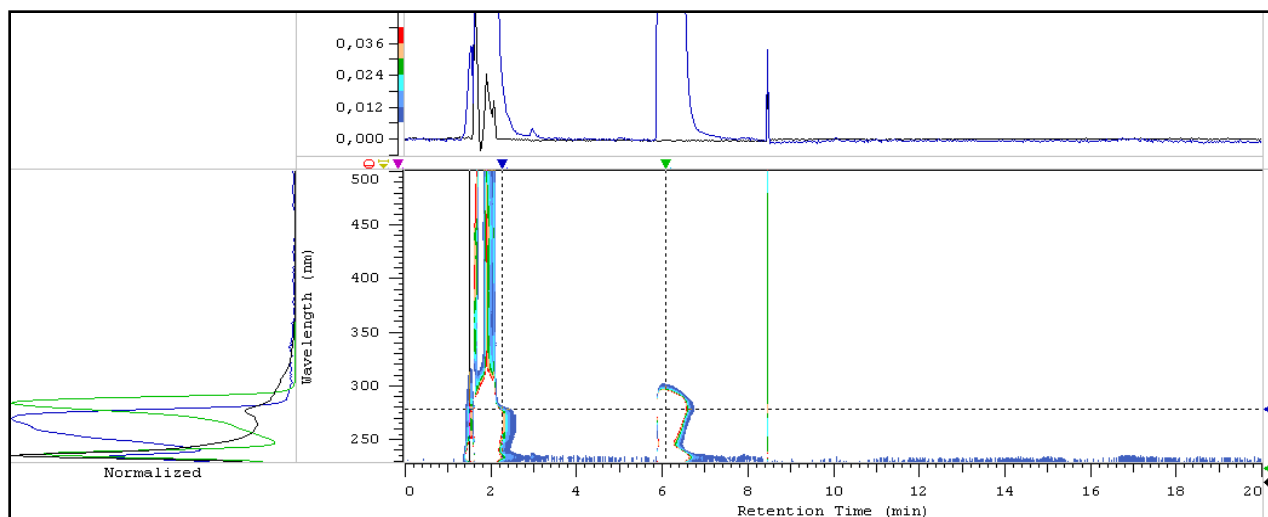
## 3. Wyniki i dyskusja (Results and discussion)

Ze względu na bardzo bogaty skład matrycy – reformatu w zakresie lotności i polarności m-krezolu, ma miejsce nakładanie się pików krezolu na poziomie zawartości ok. 1 ppm w reformacie ze składnikami aromatycznymi reformatu. W konsekwencji, wykonanie techniką GC-MS oznaczenia zawartości krezolu w reformacie okazało się niemożliwe. Zbyt duża liczba składników o zakresie retencji m-krezolu nie umożliwiła osiągnięcia zadowalającego rozdzielania analitu od matrycy w zbadanych warunkach rozdzielania, nawet w trybie SIM (tryb monitorowania wybranych jonów, ang. *Single Ion Monitoring*).

Podobnie, miało miejsce nakładanie się pików aromatycznych składników reformatu z pikami krezolu z zastosowaniem detektora fluorescencyjnego (FLD), dla odpowiedniej dla m-krezolu długości fali wzbudzenia (ok. 275 nm) i fali emisji (ok. 300 nm) [6]. W konsekwencji, niemożliwe okazało się zastosowanie detektora FLD w opisywanych badaniach.

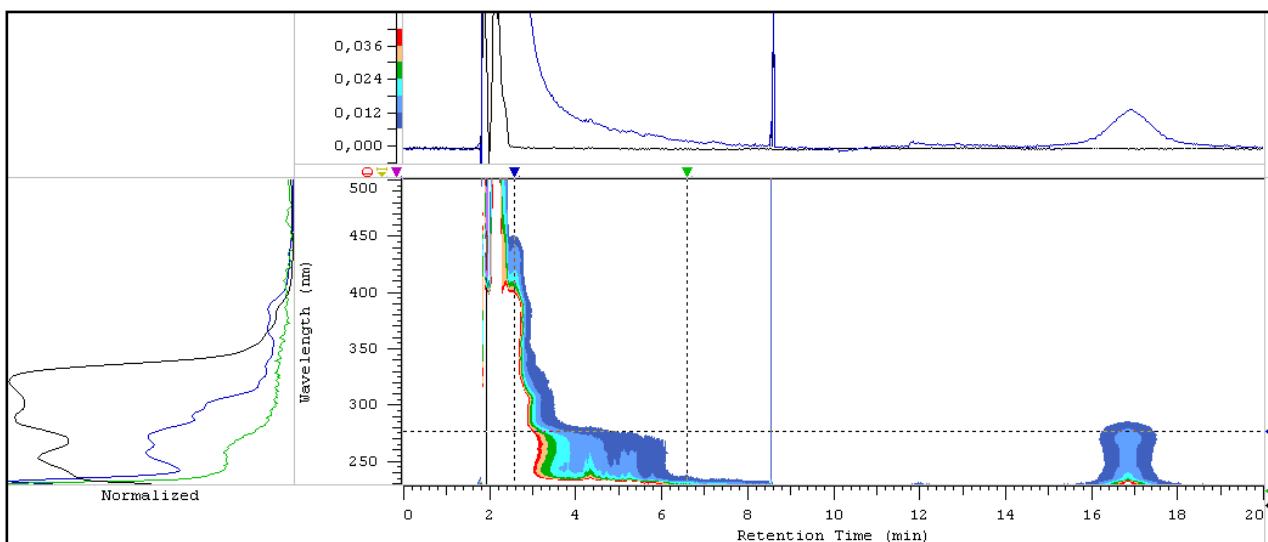
Natomiast, zastosowanie metodyki NP-HPLC-UV/DAD w opisanych warunkach rozdzielania pozwala, na takie rozdzielnie m-krezolu od składników reformatu, że m-krezol stanowi odrębny pik, widoczny w warunkach odwzorowania poziomicowego w zakresie długości fali od ok. 260nm do ok. 305 nm. W przypadku wszystkich próbek "czystego" reformatu, a także w przypadku próbek nie zawierających jeszcze m-krezolu na poziomie LOD>0.05 ppm pik ten jest całkowicie nieobecny w odpowiednim miejscu chromatogramu w warunkach rozdzielania opracowanych w ramach niniejszych badań. Powstaje on, jednakże, w zakresie długości fali do ok. 305 nm, na linii opadającej sumy nakładających się pików reformatu i m-krezolu. Dlatego, oznaczenie poprawnej zawartości m-krezolu w strumieniu reformatu wymagało zastosowania metodyki dodatku wzorca oraz wybrania za każdym razem (dla każdej ze zbadanych próbek) takiej długości fali, dla której miało miejsce maksimum pików, tak dla próbki bez dodatku wzorca, jak i dla próbki z dodatkiem. W przypadku wsadu do reaktora reformingu nie było jakiegokolwiek nakładania się pików m-krezolu z pikami praktycznie "bez-aromatycznymi" składnikami wsadu. Wówczas zastosowanie do oznaczeń metodyki dodatku wzorca nie było konieczne, i wystarczyło zastosować kalibrację z wykorzystaniem metodyki krzywej kalibracyjnej.

Można, więc, stwierdzić, że z uwagi na istotne różnice w polarności m-krezolu względem prawie wszystkich składników aromatycznej matrycy analitycznej reformatu, uzyskiwane rozdzielanie w warunkach układu faz normalnych jest dostateczne do wykonania oznaczeń w oparciu o dobór selektywnych warunków detekcji. Chromatogramy NP-HPLC-UV/DAD próbek wsadu z dodatkiem markera, reformatu powstałego ze wsadu bez dodatku markera oraz reformatów dla „znaczonych” strumieni wsadowych przedstawiono odpowiednio na rysunkach 1-3.



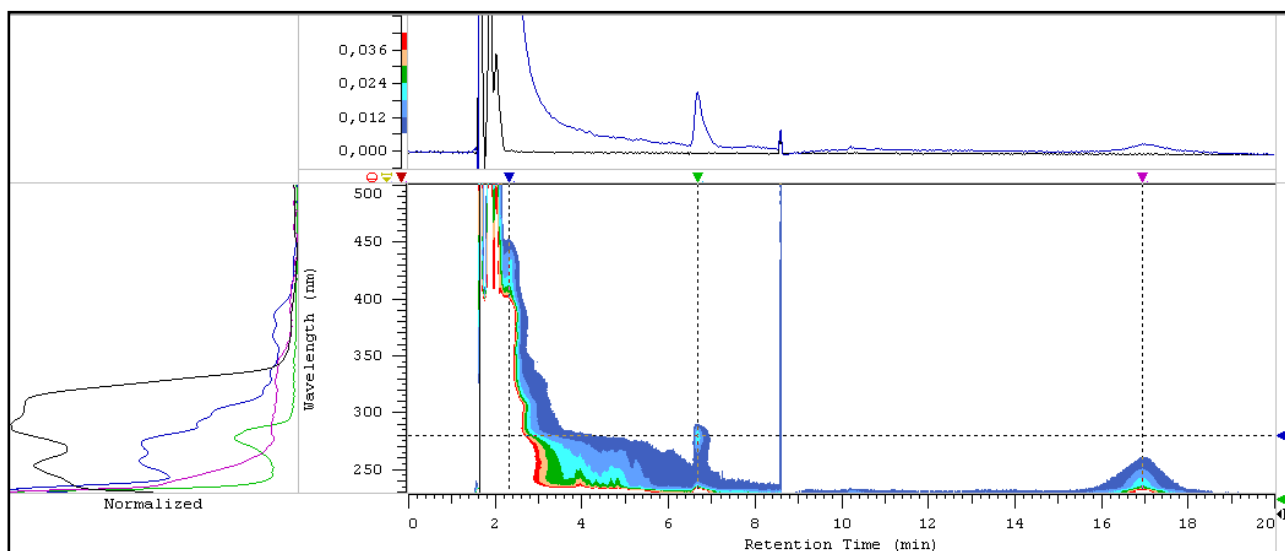
Rys. 1. Chromatogram UV-DAD wsadu do reformingu z dodatkiem markera (m-krezolu) (stężenie 170 ppm m/m). Warunki rozdzielania: NP-HPLC-UV-VIS/DAD - Eluent: 14% MTBE - 86% n-C6, kolumna: Nucleosil Si 50, 3  $\mu$ m, 250x4 mm, przepływ 1,5 ml/min, temperatura 30°C, objętość dozowana 20  $\mu$ l. Detekcja: UV-VIS-DAD w zakresie długości fali światła UV-VIS – 220 do 500 nm. Piki: w zakresie ok. 1,8 min do 8 min. - składniki wsadu, ok. 6,7 min - m-krezol.

Fig. 1 UV-DAD chromatogram of batch stream to reforming process with marker addition (m-cresol) (concentration: 170 ppm m/m). Separation conditions: NP-HPLC-UV-VIS/DAD – mobile phase composition: 14% MTBE - 86% n-C6, column: Nucleosil Si 50, 3  $\mu$ m, 250x4 mm, flow rate 1,5 ml/min, temperature 30°C, injection volume 20  $\mu$ l. Detection: UV-VIS-DAD wave length UV-VIS range: 220-500 nm. Peaks in the range of approx. 1,8 min. – 8 min. – batch stream components, approx. 6,7 min – m-cresole



Rys. 2. Chromatogram UV-DAD reformatu powstałego ze wsadu bez dodatku krezolu. Warunki rozdzielania i detekcji jak na rysunku 1. Piki: w zakresie ok. 1,8 min do 8 min. oraz eluowane w przepływie zwrrotnym (maksimum w ok. 17 min) - składniki reformatu, ok. 6,7 min - m-krezol.

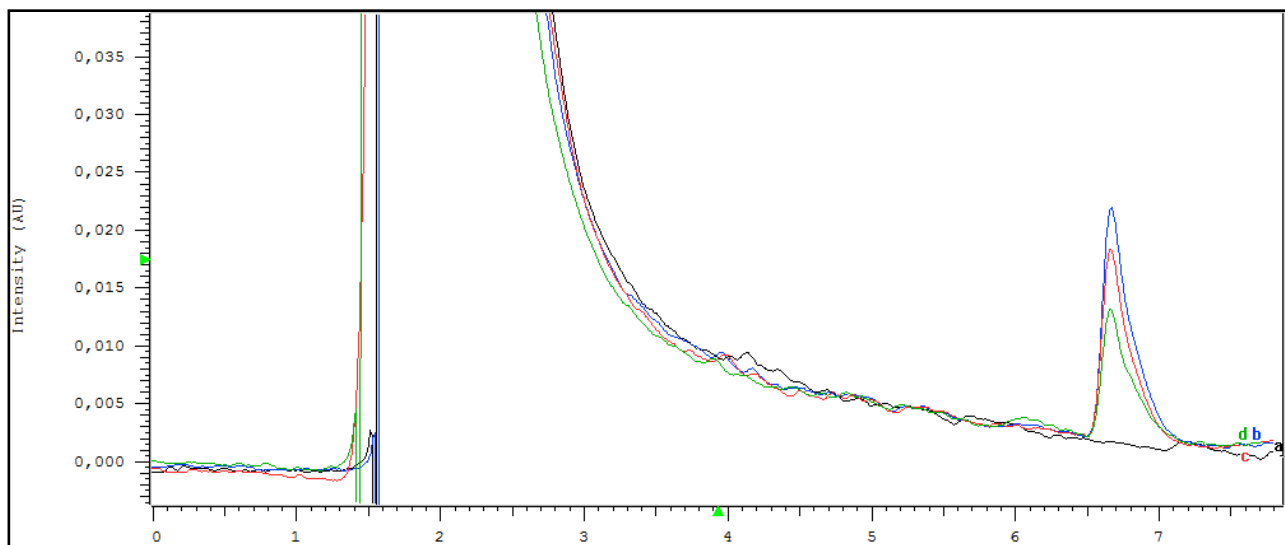
Fig. 2 UV-DAD chromatogram of reformat produced from the batch stream without marker addition. Separation conditions as described above (Fig.1). Peaks in the range of approx. 1,8 min. – 8 min. and eluted during eluent backflush (peak maximum approx. 17 min) – reformat components, approx. 6,7 min – m-cresole



Rys. 3. Chromatogram UV-DAD reformatu powstałego ze wsadu bez dodatku krezolu wzbogacony o wzorec m-krezolu (stężenie 1,32 ppm m/m). Warunki rozdzielania i detekcji jak na rysunku 1. Piki: w zakresie ok. 1,8 min do 8 min. oraz eluowane w przepływie zwrotnym (maksimum w ok. 17 min) - składniki reformatu, ok. 6,7 min - m-krezol.

Fig. 3 UV-DAD chromatogram of reformat produced from the batch stream without marker addition, enriched before analysis with standard solution of m-cresol (concentration: 1,32 ppm m/m). Separation conditions as described above (Fig.1). Peaks in the range of approx. 1,8 min. – 8 min. and eluted during eluent backflush (peak maximum approx. 17 min) – reformat components, approx. 6,7 min – m-cresole

Pik m-krezolu o wartości czasu retencji ok. 6,7 min oraz o widmie UV detektora DAD w nałożeniu z widmem reformatu eluowanego w tym zakresie czasu elucji przedstawiono na rys. 4.



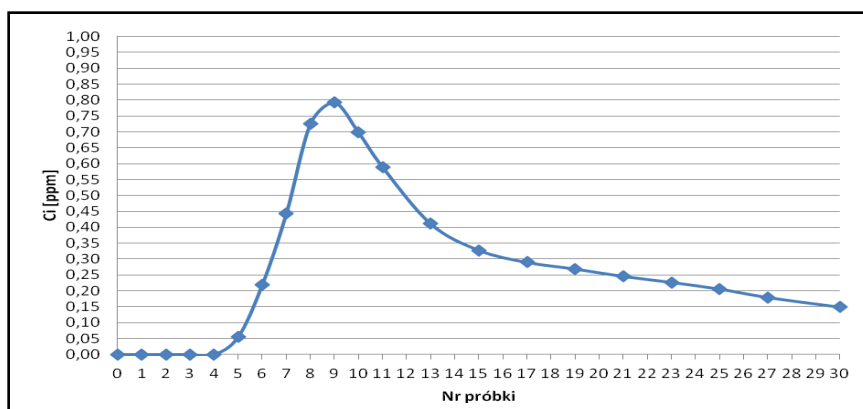
Rys. 4. Nałożenie fragmentów chromatogramów reformatu, otrzymanych dla 278 nm, dla próbek zawierających i nie zawierających krezolu: (a) czysty reformat; (b) 1,32ppm m-krezolu; (c) 1,04 ppm m-krezolu; (d) 0,69 ppm m-krezolu w reformacie; Próbki b. c, d, otrzymane w rezultacie dodatku m-krezolu do produktu pobranego podczas dozowania markera do wsadu (b, c) oraz bez dodatku (d). Warunki rozdzielania i detekcji jak na rys 1.; Piki: w zakresie ok. 1,8 min , do 8 min. - składniki reformatu, ok. 6,7 min - m-krezol.

Fig. 4. Overlay of reformat chromatograms obtained for 278 nm for samples with and without cresol: (a) clean reformat – produced from the batch stream which did not contain the marker; (b) 1,32 ppm of m-cresol; (c) 1,04 ppm of m-cresol; (d) 0,69 ppm of m-cresol in reformat. Separation conditions as described above (Fig. 1). Peaks in the range of approx. 1,8 min. – 8 min. – reformat components, approx. 6,7 min – m-cresole

Zastosowanie eluentu zawierającego 14% (V/V) MTBE w heksanie do HPLC oraz bardzo sprawnej kolumny HPLC o długości 250 mm, wypełnionej Nucleosil® 50,  $dp=3$  mikrometry (żel krzemionkowy o średniej wielkości porów 5.0 nm i o średniej wielkości ziaren 3 mikrometry) i temperatury rozdzielania 30°C oraz natężenia przepływu eluentu 1.5 mL/min (ciśnienie ok. 274 bar), zapewnia odpowiednią siłę elucyjną fazy ruchomej do elucji większości składników reformatu, przy jednoczesnym zachowaniu selektywności układu rozdzielczego dla m-krezolu względem reformatu. Całkowity czas potrzebny na wykonanie jednego rozdzielania wynosi ok. 21 minut (tzn. 8,5 minutowe rozdzielanie oraz całkowita elucja pozostałych jeszcze w kolumnie resztkowych składników próbki z zastosowaniem przepływu zwrotnego eluentu w kolumnie (EBF) (maksimum pików w warunkach EBF ok. 17 minut, całkowity powrót sygnału detektora do linii bazowej 20.5 min). Stosowanie za każdym razem przepływu zwrotnego eluentu w kolumnie (EBF) jest konieczne w celu zachowania stałej aktywności rozprycejnej wypełnienia, a stąd stałości parametrów retencji podczas kolejnych rozdzielania kolejnych próbek.

Można, więc, stwierdzić pełną przydatność opracowanej i opisanej w tej pracy metodyki NP-HPLC-UV-VIS/DAD, do wykonywania badań śladowych zawartości m-krezolu w reformatach, a także we wsadach na reforming, w zakresie LOD powyżej ok. 0.05 ppm i LOQ powyżej 0.1 ppm. Znaczące zmniejszenie pracochłonności wykonania badań dla serii próbek można by uzyskać po automatyzacji realizacji procedury, tzn. poprzez wykorzystanie automatycznego systemu podawania próbek (zastosowania tzw. "autosamplera") oraz wykorzystania, dodatkowo, automatycznego, sterowanego z komputera, systemu przełączania kierunku przepływu eluentu w kolumnie HPLC.

Na rysunku 5 przedstawiono przykład wyników analizy 30-tu próbek procesowych strumieni produktu z procesu reformingu, wykonanych dla przypadku podejrzenia nieszczelności na linii wsad-produkt. Wyniki badań potwierdziły obecność m-krezolu w strumieniu reformatu opuszczającego tzw. separator, gdy krezol był dodawany przez jakiś czas do strumienia wsadu do reaktora reformingu. Jak widać z rys. 5., maksymalne stężenie m-krezolu stwierdzone w strumieniu reformatu opuszczającego separator wynosiło ok. 0.8 ppm, przy średnim stężeniu m-krezolu we wsadzie do reaktora reformingu, ok. 160 ppm. Można na tej podstawie wnioskować, że jeśli podczas "ruchu testowego" osiągnięto rzeczywiście maksymalne stężenie m-krezolu w reformacie i, jeżeli, rzeczywiście ma miejsce całkowita konwersja m-krezolu w reaktorze reformingu, to wartość "przecieku" można oszacować na poziomie ok. 0,5%.



Rys. 5. Wykres przedstawiający wyniki analizy serii próbek reformatu na obecność i zawartość m-krezolu.  
Fig. 5. Comparison of results for a series of reformat samples analyzed to quantify m-cresol.

#### 4. Wnioski końcowe (Conclusions)

1. Wyniki niniejszej pracy potwierdzają możliwość zastosowania wysokosprawnej chromatografii cieczowej w układzie faz normalnych (NP-HPLC-UV-VIS/DAD) w warunkach elucji izokratycznej, do kontroli procesowej przecieków w instalacjach przemysłu rafineryjnego w części dotyczącej produkcji benzyn silnikowych, w przypadku zastosowania m-krezolu (a najprawdopodobniej także innych izomerów krezolu), jako "markera nieszczelności, wykazującego znaczne różnice polarności względem składu strumieni wsadu oraz produktu.
2. Procedura rozdzielcza i analityczna, opracowana w rezultacie badań i opisana w tej pracy, umożliwia wykonanie oznaczenia m-krezolu w reformacie na poziomie LOD = ok. 0.05 ppm i LOQ = 0.1 ppm, a we wsadzie do instalacji reformingu na ok. 2 razy bardziej korzystnych poziomach LOD/LOQ.
3. W przypadku kalibracji należy uwzględnić zastosowanie metodyki dodatku wzorca w badaniach zawartości m-krezolu w reformacie i wyboru maksimum długości fali światła UV dla każdej badanej próbki, a także, na możliwość wystąpienia znaczących różnic wartości współczynnika odpowiedzi dla m-krezolu jako pików nakładających się na niektóre względnie polarne składniki reformatu względem pików dla wsadu do

instalacji reformingu katalitycznego, gdy nie ma nałożenia piku m-krezolu na składniki wsadu absorbujące światło UV.

4. W przypadku badania zawartości m-krezolu w reformacie, zawierającym w ilościach śladowych także składniki bardziej polarne od m-krezolu - tzw. "żywice", których zawartość w reformacie wzrasta z upływem czasu, jest celowe wykorzystanie techniki przepływu zwrotnego eluentu w kolumnie (EBF podczas każdego kolejnego rozdzielania) - w celu zachowania stałości aktywności sorpcyjnej wypełnienia kolumny i stałych wartości czasu retencji składników badanej mieszaniny, w tym, "markera". Alternatywą jest stosowanie elucji skokowej, np. kilka minut elucji ze 100 % MTBE, w celu wymycia z kolumny śladowych zawartości bardziej polarnych, od m-krezolu składników reformatu, których gromadzenie się w kolumnie NP-HPLC, będzie powodowało systematyczną dezaktywację powierzchni sorpcyjnej. Stosowanie tzw. skoku siły elucyjnej jest, jednak, rozwiązaniem i bardziej kosztownym, i bardziej czasochłonnym od wykorzystywania przepływu zwrotnego eluentu (EBF).

## Literatura

### (Literature)

1. UOP 464: *Phenol in light aromatic hydrocarbons and cyclohexane by spectrophotometry*.
2. R. Kartanowicz, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Application of high-performance liquid chromatography with ultraviolet diode array detection and refractive index detection to the determination of class composition and the analysis of gasoline*, J. Chromatogr. A **1029** (2004) 77;
3. R. Kartanowicz, E. Gilgenast, M. Kamiński, *Group-type analysis of middle distillates by test method IP-391/EN-12916/ASTM D 6379 in terms of resolution and selectivity of chromatographic columns*, Chemia Analityczna **52** (2007) 265;
4. E. Gilgenast, G. Boczkaj, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Sample preparation procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in petroleum vacuum residue and bitumen*. Anal. Bioanal. Chem., **401** (2011) 1059.
5. G. Boczkaj, M. Jaszczółt, A. Przyjazny, M. Kamiński, *Application of normal phase high performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives*, Anal. Bioanal. Chem. **405** (2013) 6095.
6. M. del Olmoa, C. Diez, A. Molina, I. de Orbe, J.L. Vilchez, *Resolution of phenol, o-cresol, m-cresol and p-cresol mixtures by excitation fluorescence using partial least-squares (PLS) multivariate calibration*, Anal. Chim. Acta **335** (1996) 23.