

Analyse schwefelhaltiger Verbindungen in Diesel und Rückstandskraftstoffen auf Erdölbasis mit multidimensionaler Heart Cutting-Gaschromatographie

Mit dem Agilent 8890 GC-System

Autor

Brian Fitz
Agilent Technologies, Inc.
Wilmington, DE, USA.

Zusammenfassung

Die Verteilung von Kohlenwasserstoffen und schwefelhaltigen Verbindungen in Diesel und Rückstandskraftstoffen auf Erdölbasis wurde mit einem Agilent 8890 GC-System, das mit einem flammenphotometrischen Detektor (FPD) und Flammenionisations-Detektor (FID) gekoppelt wurde, analysiert. Dazu wurde eine multidimensionale Heart Cutting-Gaschromatographie unter Verwendung eines Agilent Capillary Flow Technology Deans Switch durchgeführt, um Bereiche von einer unpolaren primären Säule auf eine sekundäre Säule mit mittlerer Polarität zu überführen und dadurch die Trennung von schwefelhaltigen Verbindungen, insbesondere von alkylierten Dibenzothiophenen, zu fördern. Die Säule mit mittlerer Polarität verringert beim Nachweis mit dem FPD-Detektor das Quenching der Analyten. Eine Kalibrierungskurve von 4,6-Dimethyldibenzothiophen zeigte mit dem FPD Plus Detektor über zwei Größenordnungen von 1 bis 100 ppm Linearität. Zur Kontrolle der Flüsse für die Deans-Schaltung wurde ein elektronisches Pneumatiksteuerungsmodul (EPC), ein sog. Pneumatikschaltmodul (PSD), verwendet. Das PSD sorgte zudem für eine verbesserte Rückspülung (Backflushing).

Einführung

Weltweite umweltrechtliche Richtlinien haben seit mehreren Jahrzehnten den zulässigen Schwefelgehalt in Kohlenwasserstoff-Kraftstoffen, die in Straßen-, Landwirtschafts-, Schienen- und Seeverkehr zum Einsatz kommen, konsistent gesenkt. Dieser Trend wird wahrscheinlich in der Zukunft anhalten^{1,2}. Die wirtschaftliche Herstellung dieser schwefelarmen Kraftstoffe in ausreichenden Mengen ist für die Branche der Kohlenwasserstoffverarbeitung eine ständige Herausforderung. Ein Verständnis der Verteilung schwefelhaltiger Verbindungen in Kohlenwasserstoff-Beschickungsgut ist für eine optimale Leistung beim katalytischen Cracken entscheidend. Bei raffinierten Produkten ist es zudem wichtig, Konsistenz, optimale Leistung und die Einhaltung gesetzlicher Richtlinien zu gewährleisten. Die mit einem FPD-Detektor gekoppelte Gaschromatographie (GC) wird gewöhnlich für die Speziation von Schwefel in komplexen Kohlenwasserstoffproben verwendet. Der neue flammenphotometrische Detektor (der FPD Plus) von Agilent verfügt über eine deaktivierte Übertragungsleitung und separate thermische Bereiche, um die Überführung von aktiven Substanzen mit hohem Siedepunkt von der Säule zum Flammenemissionsbereich zu gewährleisten³.

Die multidimensionale GC (MDGC) verwendet mehrere hintereinandergeschaltete Säulen, um die Trennleistung und Selektivität des Systems zu erhöhen. Die Deans-Schaltung wird verwendet, um einen Bereich von Interesse, den sogenannten Heart-Cut, von der primären zur sekundären Säule zu schneiden. Die sekundäre Säule verfügt über eine andere stationäre Phase, die idealerweise in der ersten Dimension unauflösbare Komponenten trennt. In dieser Application Note war die primäre Säule eine unpolare

Agilent J&W DB-1ms Ultra Inert (100 % Dimethylpolysiloxan) und die zweite Säule eine Agilent J&W DB-17ht mit mittlerer Polarität (50 % Phenylmethylpolysiloxan).

Die J&W DB-17ht Säule mit mittlerer Polarität fördert die Trennung der schwefelhaltigen Verbindungen, um die Wahrscheinlichkeit eines Quenching im FPD Plus Detektor zu senken. Die Deans-Schaltung ist außerdem mit Backflush kompatibel, um Substanzen mit hohem Siedepunkt nach einem Lauf ohne lange Ausheizzeiten aus dem System zu entfernen. Das PSD wurde als Hilfsdruckquelle für Deans-Switching und Rückspülung verwendet.

Für diese Application Note wurde das 8890 GC-System mit einer Agilent Capillary Flow Technology (CFT) Deans-Schaltung verwendet und an einen FID und FPD Plus Detektor gekoppelt. Das System wurde jeweils mit einem Mitteldestillat- und Schwerdestillat-Treibstoff - Dieseldieselkraftstoff und Rückstandskraftstoff auf Erdölbasis - getestet.

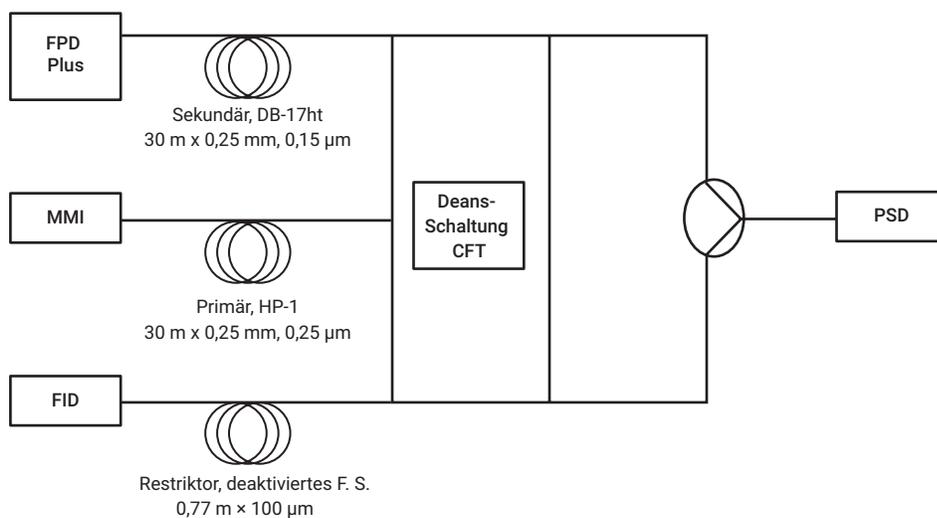


Abbildung 1. Schematische Darstellung des 8890 GC-Systems, das mittels Deans-Schaltung an einen FID und FPD Plus Detektor angeschlossen ist.

Experimentelles

Abbildung 1 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten 8890 GC-Systems. Die Deans-Schaltung war so konfiguriert, dass der Ausfluss aus Säule 1 durch den Restriktor (zum FID-Detektor) floss, wenn das Betätigungsventil geschlossen war. Der Fluss wurde zu Säule 2 geleitet (zum FPD Plus), wenn das Ventil betätigt wurde. Mit dem Agilent Deans-Schaltung-Rechner wurde die passende Länge des Restriktors berechnet. Es wurde ein Multimode-Einlass (MMI) verwendet und im temperaturprogrammierten Modus sowohl im Split- als auch Splitlos-Modus betrieben. Alle Analysen benutzten Helium als Trägergas im konstanten Fluss-Modus. Siehe Tabelle 1 für zusätzliche verwendete Geräteparameter. In Tabelle 2 sind die Backflush-Bedingungen aufgeführt.

Es wurde eine simulierte Destillationstrennung zur Analyse der Kohlenstoffkettenverteilung im Rückstandskraftstoff auf Erdölbasis durchgeführt. Dazu wurde eine DB-HT Sim Dis Säule (5 m × 530 µm, 0,15 µm) verwendet. Die Deans-Schaltung wurde in diesem Experiment nicht eingesetzt. Tabelle 3 führt die Parameter auf, die für die simulierte Destillationsmethode verwendet wurden.

Proben

Das getestete mittlere Destillat war NIST SRM 2724–Schwefel (425 µg/g) in Dieseldieselkraftstoff. Es wurde ein Mikroliter des Kraftstoffs (in Reinform) in einem Splitverhältnis von 100:1 injiziert. Das schwere Destillat war NBS 1622c–2 % Schwefel in Rückstandskraftstoff auf Erdölbasis. Dieses wurde 1:40 in Toluol verdünnt und dann 1 µl splitlos injiziert. Es wurden Serienverdünnungen von 4,6-Dimethyldibenzothiophen (4,6-DMDBT) in Toluol auf 1, 5, 10, 25, 50 und 100 ppm durchgeführt. Diese hatten ein Injektionsvolumen von 1 µl mit einem Splitverhältnis von 25:1. Der Polyethylenstandard (Polywax 500) wurde auf 0,1 % in Toluol verdünnt und 1 µl splitlos injiziert. Tabelle 4 führt die verwendeten Verbrauchsmaterialien auf.

Tabelle 1: Geräteparameter.

Parameter	Wert
Gaschromatograph	GC der Serie 8890
Automatischer Flüssigprobengeber	Agilent 7693A Automatischer Flüssigprobengeber (1-µl-Injektionen)
Art des Einlasses	MMI
MMI Programm	100 °C (0,02 Minuten), 900 °C/min bis 450 °C
Temperaturprogramm Ofen	50 °C (1 Minute), 10 °C/min bis 350 °C (1,5 Minuten)
Säule 1	DB-1ms UI (30 m × 250 µm, 0,25 µm), 2 ml/min (He)
Säule 2	DB-17ht (30 m × 250 µm, 0,15 µm), 2 ml/min (He)
Restriktor	0,77 m × 100 µm deaktiviertes Fused Silica, 3 ml/min (He) (gesteuert mittels Säule 2)
Hilfsdruckquelle	PSD
PSD-Purge-Fluss	3 ml/min (voreingestellter Wert)
FPD+	Schwefelfilter (394 nm) Übertragungsleitung: 350 °C Emissionsblock: 150 °C Luft: 60 ml/min Wasserstoff: 60 ml/min Stickstoff: 60 ml/min
Deans-Schaltungsfenster	18 bis 24 Minuten für Diesel 20,1 bis 20,4 Minuten für 4,6-DMDBT

Tabelle 2: Backflush-Parameter.

Parameter	Wert
Ofen (nach Lauf)	360 °C (5 Minuten)
Einlasstemperatur	450 °C
Einlass-Purge-Fluss	100 ml/min
PSD	70 psi (4,5 ml/min Säule 2/3)
Einlass	2 psi (-4,5 ml/min Säule 1)

Tabelle 3: Parameter Simulierte Destillation.

Parameter	Wert
Säule	J&W DB-HT Sim Dis (5 m × 530 µm, 0,15 µm)
Trägergasfluss	5 ml/min Helium (konstanter Fluss)
Einlass (MMI)	100 °C (0,02 Minuten), 900 °C/min bis 450 °C
Temperaturprogramm Ofen	40 °C (kein Halten), 10 °C/min bis 430 °C (5 Minuten)
FID	450 °C Luft: 450 ml/min Wasserstoff: 40 ml/min Stickstoff: 30 ml/min

Tabelle 4: Verwendete Verbrauchsmaterialien.

Parameter	Wert
Spritze	5 µl konisch (Blue Line) (Best.-Nr. G4513-80206)
Liner	Ultra Inert, Split, Glaswolle (Best.-Nr. 5190-2295)
Ferrulen	Flexible Metallferrulen (Best.-Nr. G3188-27501)
Säule 1	DB-1ms UI (Best.-Nr. 122-0132UI)
Säule 2	DB-17ht (Best.-Nr. 122-1831)
Software	Agilent OpenLab 2.3

Ergebnisse und Diskussion

Die erste analysierte Probe war der NIST 2724-Schwefel in Dieselkraftstoff. Der zertifizierte Gesamtschwefelgehalt liegt bei 0,0425 % (425 ppm). Abbildung 2A zeigt die vollständige Trennung des Diesels ohne Heart Cutting der Bereiche, die mit dem FID-Detektor nachgewiesen wurden. Diese Probe wurde vollständig innerhalb des Temperaturprogramms eluiert und erforderte keine Rückspülung. Abbildung 2B zeigt die Trennung des Diesels mit dem Deans-Schaltung-Heart-Cut von 18 bis 24 Minuten. Dies steht im Gegensatz zum herkömmlichen Betrieb einer Deans-Schaltung, bei dem eine einzelne Verbindung (oder ein kleines Fenster) von einer komplexen Matrix ausgeschnitten wird, um in der Nähe befindliche Störsubstanzen aufzulösen. In diesem Fall wurde ein großer Bereich der Trennung gemessen, um eine Gruppe von Verbindungen aufzudecken. Abbildung 2C zeigt den Heart-Cut-Bereich von Abbildung 2B, der auf der sekundären Säule, DB-17ht, getrennt und mit dem FPD Plus Detektor nachgewiesen wurde. In diesem Bereich gibt es eine Verteilung von alkylierten Dibenzothiophenen. Diese Gruppe von Verbindungen, insbesondere solche mit Substitutionen an den Positionen 4 oder 6 (oder beiden) sind während der Hydrodesulfurierung sterisch gehindert und bleiben in höheren Konzentrationen erhalten⁴. Es ist daher von Vorteil, diese langsam reagierenden Verbindungen zu überwachen, um nach der Behandlung ausreichend niedrige Schwefelkonzentrationen zu gewährleisten und gesetzliche Bestimmungen einzuhalten. Gemäß der US-Umweltschutzbehörde EPA (United States Environmental Protection Agency) darf der Gesamtschwefelgehalt von Automobildiesel nicht über 15 ppm liegen².

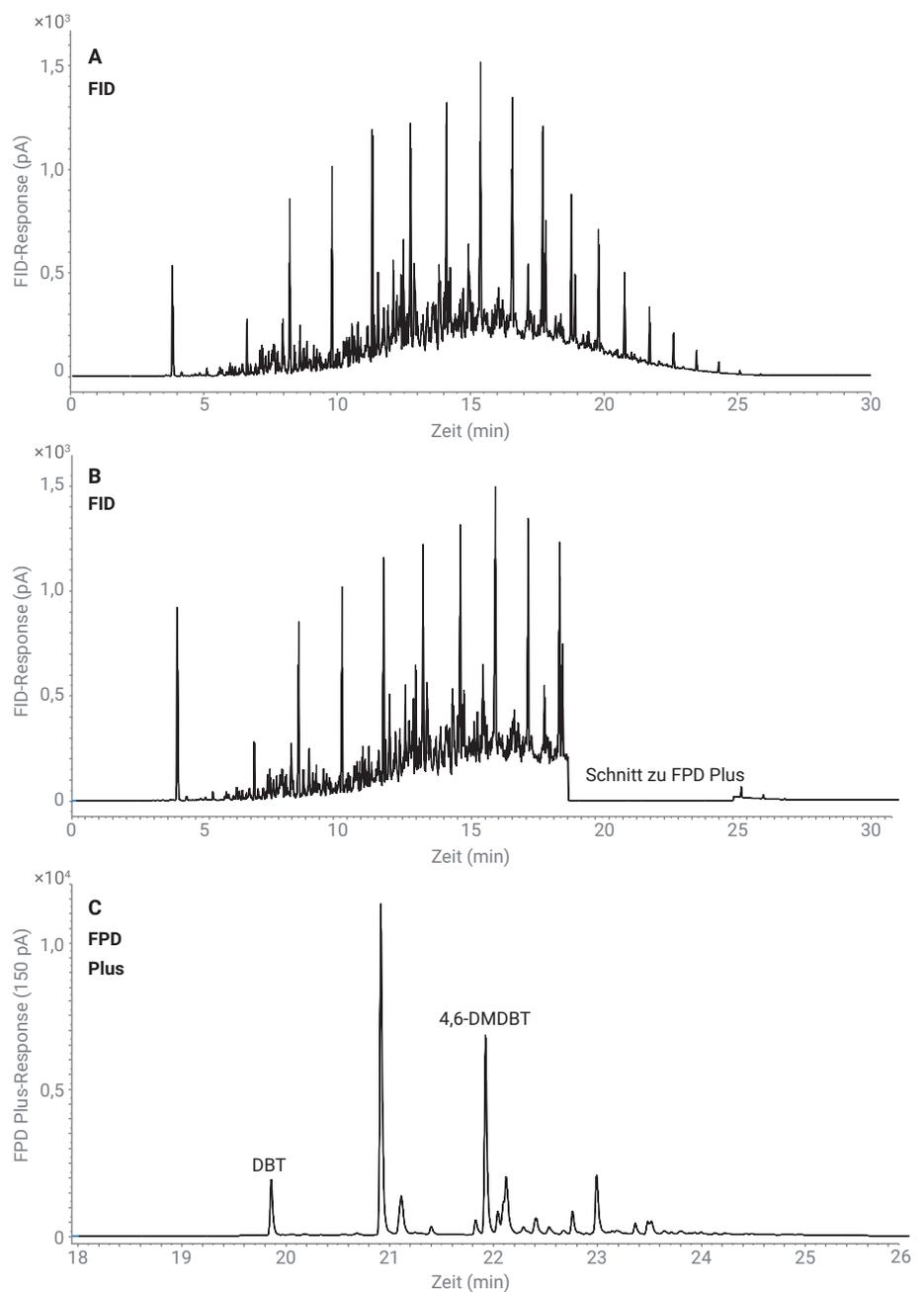


Abbildung 2. A) Trennung von NIST 2724 (Schwefel in Dieselkraftstoff), nachgewiesen mit FID. B) Trennung von NIST 2724 mit dem Bereich von 18 bis 24 Minuten zum FPD Plus geschnitten. C) Bereich von (B), getrennt auf der sekundären Säule, J&W DB-17ht, und nachgewiesen mit dem FPD Plus.

Die nächste analysierte Probe war NBS 1622c Rückstandskraftstoff auf Erdölbasis mit einem Gesamtschwefelgehalt von fast 2 %. Diese Rückstandskraftstoffe auf Erdölbasis, die auch als Bunkertreibstoff oder Kraftstoff Nr. 6 bezeichnet werden, haben je nach Quelle des Rohöls, aus dem sie gewonnen werden, einen extrem hohen Schwefelgehalt. Weltweite Grenzwerte für den Schwefelgehalt werden bald erhebliche Auswirkungen haben. Gemäß den aktuellen Richtlinien für den Einsatz im Seeverkehr, wo die meisten dieser Kraftstoffe verwendet werden, ist ein Schwefelgehalt von maximal 3,5 % zulässig. Bis 2020 wird dieser Grenzwert auf 0,5 % (5000 ppm) sinken und in Schwefelemissions-Überwachungsgebieten (SECA) bei 0,1 % (1000 ppm) liegen. Die Herstellung dieser ultra-schwefelarmen Kraftstoffe auf Erdölbasis (ULSFO) ist komplex. Viele Seeschiffe können allerdings Entschwefelungsanlagen (sog. Schwefelscrubber) einsetzen, um weiterhin Kraftstoffe auf Erdölbasis mit hohem Schwefelgehalt verwenden und innerhalb der Emissionsgrenzwerte für Schwefel bleiben zu können¹.

Abbildung 3A zeigt die Trennung des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis NBS 1622c auf der DB-1ms UI Säule und den Nachweis mit dem FID-Detektor. Die Probe wurde 1:40 in Toluol verdünnt und splitlos injiziert. Da die Deans-Schaltung nach dem Auslass der primären Säule über eine Hilfsdruckquelle verfügt, kann eine Rückspülung vorgenommen werden. Der Backflush begann bei 32 Minuten (nahe C₃₆). In Tabelle 2 sind die Backflush-Parameter aufgeführt. Das PSD ist ein hervorragendes Gerät zur Rückspülung. Es verfügt über einen festgelegten Purge-Fluss (voreingestellt auf 3 ml/min), sodass der Purge-Fluss bei Backflush-Läufen mit hohen Drücken nicht zu groß wird. Die meisten Backflush-Implementierungen verwenden einen statischen Restriktor (wie ein T-Stück, das mit einer Kapillare von festgelegter Länge verbunden ist). Diese Systeme können sehr hohe Purge-Flüsse haben (> 500 ml/min), wenn die Rückspülung bei hohen Drücken erfolgt.

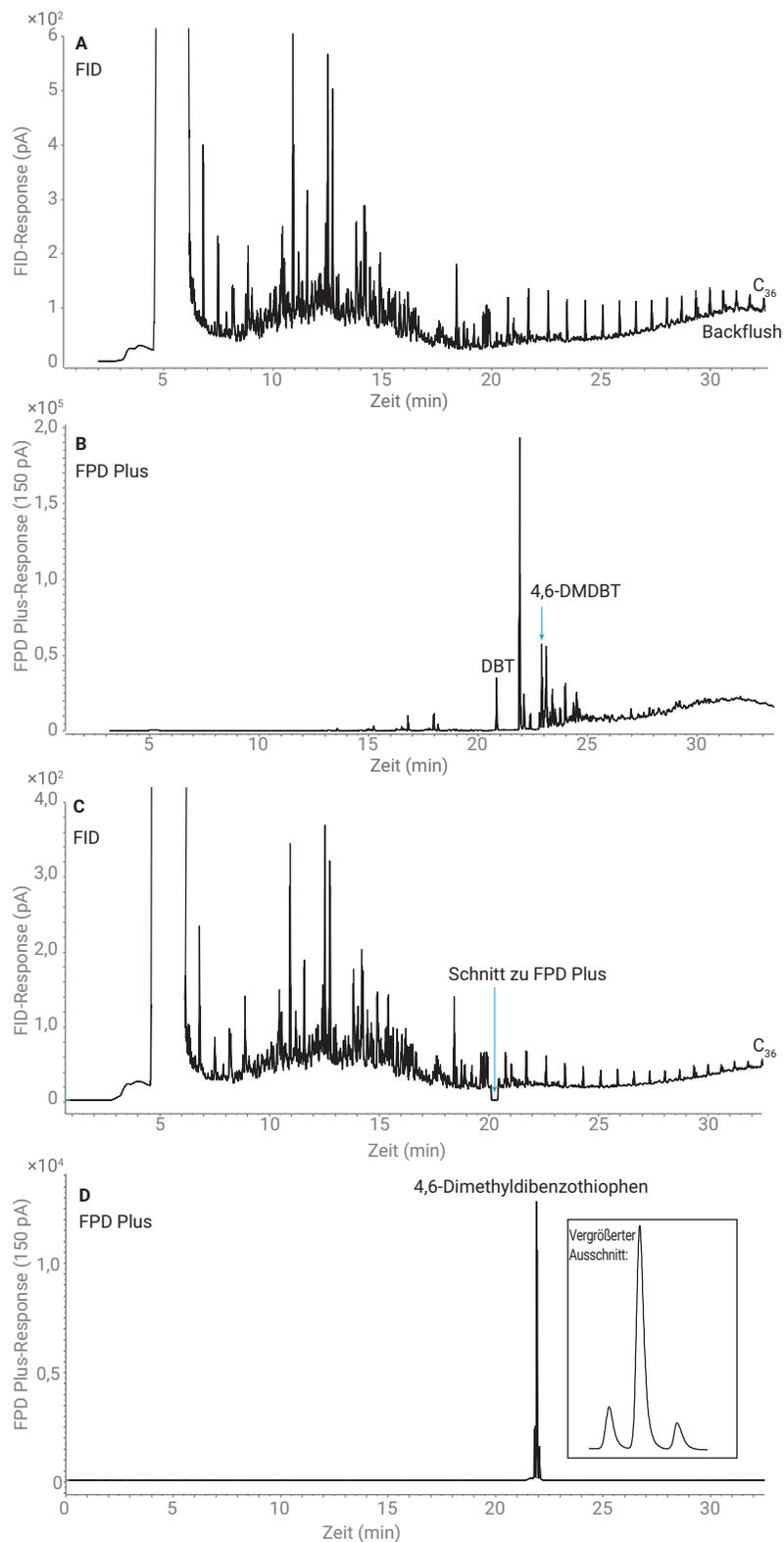


Abbildung 3. A) Trennung von NBS 1622c (Schwefel in Rückstandskraftstoff auf Erdölbasis), nachgewiesen mit FID. Schwer eluierende Verbindungen (> C₃₆) wurden bei 32 Minuten rückgespült. B) Trennung von NBS 1622c, nachgewiesen mit FPD Plus. Die Deans-Schaltung führte die gesamte Probe der sekundären Säule zu, damit die Gesamtheit der schwefelhaltigen Verbindungen erfasst werden konnte. C) Trennung von NBS 1622c mit einem engen Heart-Cut von 20,1 bis 20,4 Minuten. D) Schnitt von (C) von 4,6-DMDBT.

Während in Abbildung 3A die gesamte Probe zum FID-Detektor geleitet wurde, zeigt Abbildung 3B eine Trennung, bei der die Deans-Schaltung so konfiguriert wurde, dass die gesamte Probe zur sekundären Säule des FPD Plus Detektors geleitet wurde. Dies ist ein ungewöhnlicher Einsatz einer Deans-Schaltungskonfiguration, der jedoch eine große Flexibilität bei der Untersuchung unbekannter Proben mit verschiedenen Detektoren ermöglicht. Diese Methode zeigt die Verteilung von Schwefelverbindungen in der gesamten Probe, statt nur in einem kleinen Bereich. Im FPD Plus Detektor kann möglicherweise etwas Quenching auftreten; Abbildung 3A zeigt jedoch, dass die meisten der Kohlenwasserstoffe getrennt werden (im Bereich von 5 bis 20 Minuten), bevor die Dibenzothiophene anfangen zu eluieren. Ähnlich wie bei der NIST-Dieselprobe befindet sich eine erhebliche Menge alkylierter Dibenzothiophene in der Probe, wenn auch in viel höheren Konzentrationen. Abbildung 3C zeigt das Chromatogramm des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis NBS 1622c mit FID-Detektion, mit einem kleinen Fensterschnitt zwischen 20,1 und 20,4 Minuten. Diese Methode umfasst sowohl ein Heart-Cut-Fenster als auch eine Rückspülung. Abbildung 3D zeigt, dass dieser Heart-Cut 4,6-DMDBT und zwei weitere nicht identifizierte Verbindungen enthält.

Es wurde eine Kalibrierungskurve von 4,6-DMDBT von 1 bis 100 ppm in Toluol erstellt. Die Probe wurde auf die primäre Säule injiziert, und das Heart-Cut-Fenster betrug 20,1 bis 20,4 Minuten. Um eine Sättigung des Photomultipliers (PMT) zu vermeiden, wurde ein Splitverhältnis der Probe von 25:1 verwendet. Der Detektor zeigt für die Schwefelverbindung ein quadratisches Signal, daher werden die Daten durch Berechnung der Quadratwurzel der Response linearisiert. Abbildung 4 zeigt die Kalibrierungskurve. Bei der niedrigsten Kalibrierungskonzentration von 1 ppm (Split 25:1) werden 5,7 pg Schwefel auf die Säule injiziert. Die minimale Nachweisgrenze (MDL) des FPD Plus Detektors liegt bei 2,5 pg S/s.

Zur Untersuchung der Kohlenstoffkettenverteilung im Rückstandskraftstoff auf Erdölbasis NBS 1622c wurde ein letztes Experiment durchgeführt. In diesem Experiment wurde eine kurze Megabore-Säule (DB-HT Sim Dis, 5 m × 530 µm, 0,15 µm) verwendet. Zur Überprüfung der Verteilung der Anzahl der Kohlenstoffatome wurde ein Polyethylen-Standard (Polywax 500) verwendet. Polywax 500 enthält eine Verteilung von Polyethylenketten im Bereich von C₂₀ bis C₇₀. Abbildung 5 zeigt eine überlagerte Darstellung des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis NBS 1622c und des Polywax 500 Kalibrierungsstandards. Das obere Ende des Rückstandskraftstoffs auf Erdölbasis scheint am Ende der Polywax-Verteilung nahe C₇₀ auszulaufen. Dies zeigt die Notwendigkeit (und die Vorteile) eines Backflush.

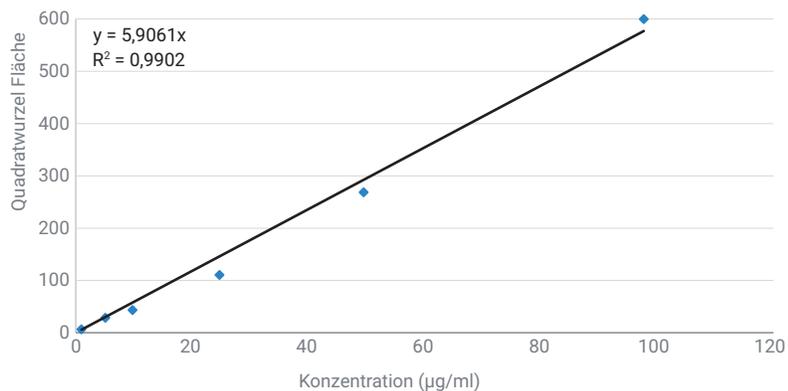


Abbildung 4. Kalibrierungskurve von 4,6-Dimethyldibenzothiophen von 1 bis 100 ppm.

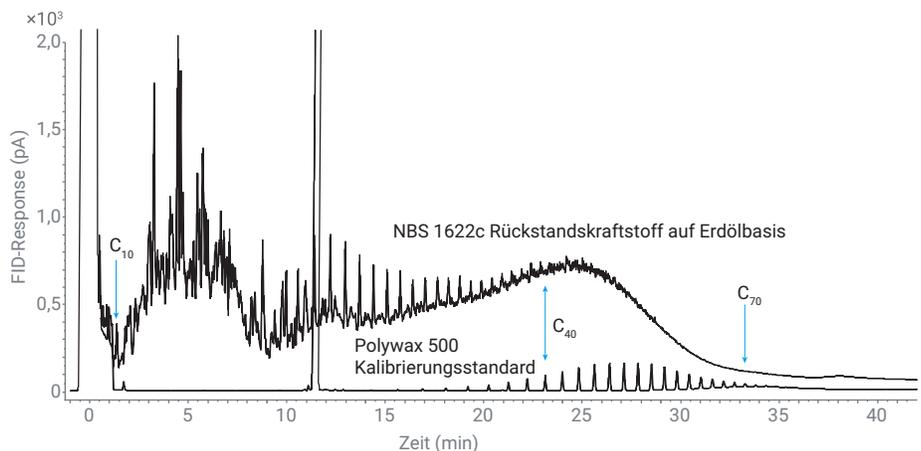


Abbildung 5. Chromatogramme von NBS 1622c und einem Polyethylen-Kalibrierungsstandard (Polywax 500) in überlappender Darstellung. Die Probe mit dem NBS-Rückstandskraftstoff enthält Verbindungen im Bereich von C₁₀ bis C₇₀.

Abschließende Bemerkungen

Das 8890 GC-System, das mittels Deans-Schaltung mit einem FID und FPD Plus Detektor gekoppelt wurde, konnte verschiedene schwefelhaltige Verbindungen in einer Mittel- und Schwerdestillat-Kohlenwasserstoffprobe trennen und identifizieren.

Die Verwendung einer unpolaren primären J&W HP-1ms Säule und einer sekundären J&W DB-17ht Säule mit mittlerer Polarität trug dazu bei, die Wahrscheinlichkeit von Koelution und Quenching im FPD Plus Detektor zu senken. Das PSD bot eine Backflush-Funktion mit einem Trägergasverbrauch, der durch den festgelegten Purge-Fluss erheblich gesenkt wurde. Es konnte gezeigt werden, dass das System einen Backflush von Proben mit einer Anzahl der Kohlenstoffatome von bis zu C₇₀ durchführen konnte.

Literatur

1. Molloy, N. The IMO's 2020 Global Sulphur Cap – What a 2020 Sulfur Constrained World Means for Shipping Lines, Refineries, and Bunker Suppliers. Abgerufen von www.platts.com, **2016**.
2. Highway and Nonroad, Locomotive, and Marine (NRLM) Diesel Fuel Sulfur Standards. Abgerufen von United States Environmental Protection Agency. <https://www.epa.gov/emission-standards-reference-guide/epa-standards-fuel-sulfur>, **2016**.
3. Firor, R. An Improved Flame Photometric Detector for the Analysis of Dibenzothiophenes in Diesel, Distillates, and Feedstocks Using the Agilent 7890B Series GC. *Agilent Technologies Technische Übersicht*, Publikationsnummer 5991-1752EN, **2013**.
4. Ma, X.; Sakanishi, K.; Mochida, I. Hydrodesulfurization Reactivities of Various Sulfur Compounds in Vacuum Gas Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35(8), 2487-2494.

www.agilent.com/chem

Änderungen vorbehalten.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Gedruckt in den USA, 6. Dezember 2018
5994-0488DEE