

Analyse de composés soufrés dans le diesel et le fioul lourd par GC multidimensionnelle avec isolement de pics

Utilisation du GC Agilent 8890

Auteur

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

Résumé

Un GC Agilent 8890 couplé à un détecteur à photométrie de flamme (FPD) et à un détecteur à ionisation de flamme (FID) a été utilisé pour analyser la distribution des hydrocarbures et des composés soufrés dans le diesel et le fioul lourd (FOL). La GC multidimensionnelle avec isolement de pics a été réalisée à l'aide de la technologie de flux capillaire Agilent à commutateur de Deans pour échantillonner des fractions sortantes d'une colonne primaire non polaire et les analyser sur une colonne secondaire de polarité intermédiaire, afin de faciliter la séparation des composés soufrés, notamment les dibenzothiophènes alkylés. La colonne de polarité intermédiaire permet de réduire l'extinction des composés lors de la détection avec le FPD. Une courbe d'étalonnage du 4,6-diméthyl-dibenzothiophène a démontré la linéarité sur deux ordres de grandeur de 1 à 100 ppm avec le FPD Plus. Un module de contrôle électronique des pressions (EPC), nommé dispositif de commutation pneumatique (PSD), a été utilisé pour réguler les débits du commutateur de Deans. Le PSD a également fourni au système des capacités améliorées de rétrobalayage.

Introduction

Depuis plusieurs décennies, les réglementations environnementales partout dans le monde ont systématiquement diminué la teneur en soufre admissible dans les carburants à base d'hydrocarbures utilisés dans l'agriculture et dans le transport routier, par voie ferrée et par voie maritime. Cette diminution va sûrement se poursuivre à l'avenir^{1,2}. La production rentable et en quantités suffisantes de ces carburants à faible teneur en soufre constitue un défi permanent pour l'industrie pétrochimique. Il est essentiel de bien comprendre la distribution des composés soufrés dans les charges d'hydrocarbures pour permettre un craquage catalytique optimal. Il est également important afin d'assurer l'homogénéité, les performances optimales et la conformité avec la législation des produits raffinés. La chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à un détecteur FPD est un outil fréquemment utilisé pour la spéciation du soufre dans des échantillons d'hydrocarbures complexes. Le FPD Plus, le détecteur à photométrie de flamme repensé d'Agilent, dispose d'une ligne de transfert désactivée et de zones thermiques séparées afin d'assurer le transfert des composés actifs à haut point d'ébullition de la colonne à la zone d'émission de la flamme³.

La GC multidimensionnelle (MDGC) comporte plusieurs colonnes connectées en série afin d'augmenter le pouvoir de résolution et la sélectivité du système. Le commutateur de Deans est utilisé pour isoler des pics d'intérêt de la colonne primaire et les envoyer vers la colonne secondaire. La colonne secondaire possède une phase stationnaire différente qui, idéalement, permet la séparation des composés non résolus dans la première dimension. Dans cette note d'application, la colonne primaire (la colonne 1) était une colonne non polaire Agilent J&W DB-1ms Ultra Inert (100 % de diméthylpolysiloxane)

et la colonne secondaire (la colonne 2) de polarité intermédiaire était une colonne Agilent J&W DB-17ht (50 % de phénylméthylpolysiloxane).

Pour diminuer les possibilités d'extinction dans le FPD Plus, la colonne J&W DB-17ht de polarité intermédiaire facilite la séparation des composés soufrés. Le commutateur de Deans est également compatible avec le rétrobalayage, ce qui permet d'éliminer les composés à haut point d'ébullition du système à la fin d'une analyse sans recourir à des périodes de conditionnement excessives. Le PSD a été utilisé comme source de pression auxiliaire pour le commutateur de Deans et le rétrobalayage.

Dans cette note d'application, le GC 8890 a été utilisé avec la technologie de flux capillaire (CFT) Agilent à commutateur de Deans en association avec un FID et un FPD Plus. Ce système a été testé avec un distillat moyen (le diesel) et un distillat lourd (le FOL).

Données expérimentales

La figure 1 présente le schéma du GC 8890 utilisé. Le commutateur de Deans a été configuré pour que l'effluent de la colonne 1 passe à travers la restriction (en direction du FID) quand la vanne d'actionnement était désactivée. Le flux était dirigé vers la colonne 2 (vers le FPD Plus) quand la vanne était activée. Le calculateur de commutation de Deans d'Agilent a été utilisé pour déterminer la longueur appropriée de la restriction. Un injecteur multimode (MMI) a été utilisé avec un programme de température aussi bien en mode « split » qu'en mode « splitless ». De l'hélium en mode débit constant a été utilisé comme gaz vecteur pour toutes les analyses. Voir le tableau 1 pour les autres paramètres d'instrument utilisés. Les paramètres de rétrobalayage sont indiqués dans le tableau 2.

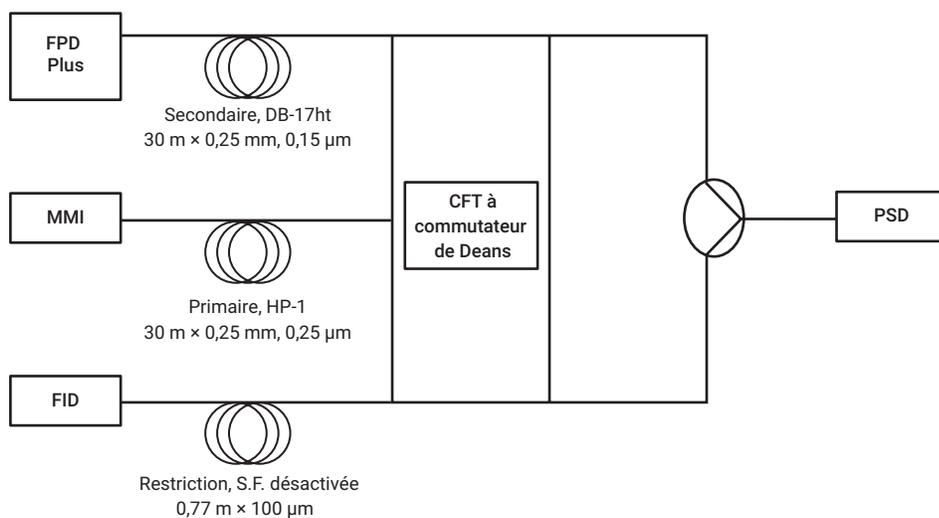


Figure 1. Schéma du GC 8890 configuré avec un commutateur de Deans vers un FID et un FPD Plus.

Une séparation par distillation simulée a été effectuée afin d'analyser la distribution des chaînes carbonées dans le FOL. Une colonne DB-HT Sim Dis (5 m × 530 µm, 0,15 µm) a été utilisée. Le commutateur de Deans n'a pas été utilisé dans cette expérience. Les paramètres utilisés pour la méthode de distillation simulée sont indiqués dans le tableau 3.

Échantillons

Le distillat moyen testé était le NIST SRM 2724 contenant 425 µg/g de soufre dans du carburant diesel. Un microlitre a été injecté pur avec un rapport de division de 100/1. Le distillat lourd était le NBS 1622c contenant 2 % de soufre dans du FOL. Il a été dilué 1/40 dans du toluène, puis injecté à un volume de 1 µL sans division. Des dilutions en série du 4,6-diméthylbenzothiophène (4,6-DMDBT) ont été réalisées dans le toluène à 1, 5, 10, 25, 50 et 100 ppm. Le volume d'injection de ces échantillons était de 1 µL avec un rapport de division de 25/1. L'étalon de polyéthylène (Polywax 500) a été dilué à 0,1 % dans le toluène et injecté avec un volume de 1 µL sans division. Le tableau 4 présente les consommables utilisés.

Tableau 1. Paramètres de l'instrument.

Paramètre	Valeur
Chromatographe en phase gazeuse	GC série 8890
Injecteur automatique d'échantillons liquides	Injecteur automatique d'échantillons liquides Agilent série 7693A (injection de 1 µL)
Type d'injecteur	MMI
Programme du MMI	100 °C (0,02 minute), 900 °C/min jusqu'à 450 °C
Programme du four	50 °C (1 minute), 10 °C/min jusqu'à 350 °C (1,5 minute)
Colonne 1	DB-1ms UI (30 m × 250 µm, 0,25 µm), 2 mL/min (He)
Colonne 2	DB-17ht (30 m × 250 µm, 0,15 µm), 3 mL/min (He)
Restriction	0,77 m × 100 µm silice fondue désactivée, 3 mL/min (He) (contrôlée à l'aide de la colonne 2)
Source de pression auxiliaire	PSD
Débit de purge du PSD	3 mL/min (par défaut)
FPD+	Filtre à soufre (394 nm) Ligne de transfert : 350 °C Bloc d'émission : 150 °C Air : 60 mL/min Hydrogène : 60 mL/min Azote : 60 mL/min
Fenêtre du commutateur de Deans	18 à 24 minutes pour le diesel 20,1 à 20,4 minutes pour le 4,6-DMDBT

Tableau 2. Paramètres de rétrobalayage.

Paramètre	Valeur
Four (postanalyse)	360 °C (5 minutes)
Température de l'injecteur	450 °C
Débit de purge de l'injecteur	100 mL/min
PSD	70 psi (4,5 mL/min colonnes 2/3)
Injecteur	2 psi (-4,5 mL/min colonne 1)

Tableau 3. Paramètres de distillation simulée.

Paramètre	Valeur
Colonne	J&W DB-HT Sim Dis (5 m × 530 µm, 0,15 µm)
Débit de gaz vecteur	5 mL/min hélium (débit constant)
Injecteur (MMI)	100 °C (0,02 minute), 900 °C/min jusqu'à 450 °C
Programme du four	40 °C (sans palier), 10 °C/min jusqu'à 430 °C (5 minutes)
FID	450 °C Air : 450 mL/min Hydrogène : 40 mL/min Azote : 30 mL/min

Tableau 4. Consommables utilisés.

Paramètre	Valeur
Seringue	5 µL, conique, gamme bleue (réf. G4513-80206)
Insert	Ultra-inerte, division, laine de verre (réf. 5190-2295)
Ferrules	Ferrules métalliques flexibles (réf. G3188-27501)
Colonne 1	DB-1ms UI (réf. 122-0132UI)
Colonne 2	DB-17ht (réf. 122-1831)
Logiciel	OpenLAB Agilent 2.3

Résultats et discussion

Le premier échantillon analysé était le NIST 2724 contenant du soufre dans le carburant diesel. La teneur en soufre totale est certifiée à 0,0425 % (425 ppm). La figure 2A présente la séparation complète du diesel sans aucun isolement de pics avec détection par le FID. L'élution de l'échantillon était complète suite au programme de température, sans requérir de rétrobalayage. La figure 2B présente la séparation du diesel avec activation du commutateur de Deans pour isoler les pics éluant entre 18 et 24 minutes. Ce cas est différent de l'utilisation habituelle d'un commutateur de Deans, dans laquelle un seul composé (ou une fenêtre de taille réduite) est isolé d'une matrice complexe pour séparer les composés d'intérêt de substances interférentes proches. Ici, une grande région de la séparation a été prélevée pour révéler une famille de composés. La figure 2C montre la région de la figure 2B envoyée vers la colonne secondaire, DB-17ht, et détectée par le FPD Plus. Cette région contient une distribution de dibenzothiophènes alkylés. Cette famille de composés, en particulier ceux avec des substitutions aux positions 4 ou 6 (ou aux deux), présente un encombrement stérique qui gêne le processus d'hydrodésulfuration et peut rester présente à des concentrations supérieures⁴. Par conséquent, il est utile de surveiller ces composés réagissant lentement afin d'assurer des teneurs en soufre suffisamment basses pour respecter les exigences réglementaires applicables. L'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (US EPA) autorise une limite maximale de 15 ppm de soufre total dans le gazoil routier².

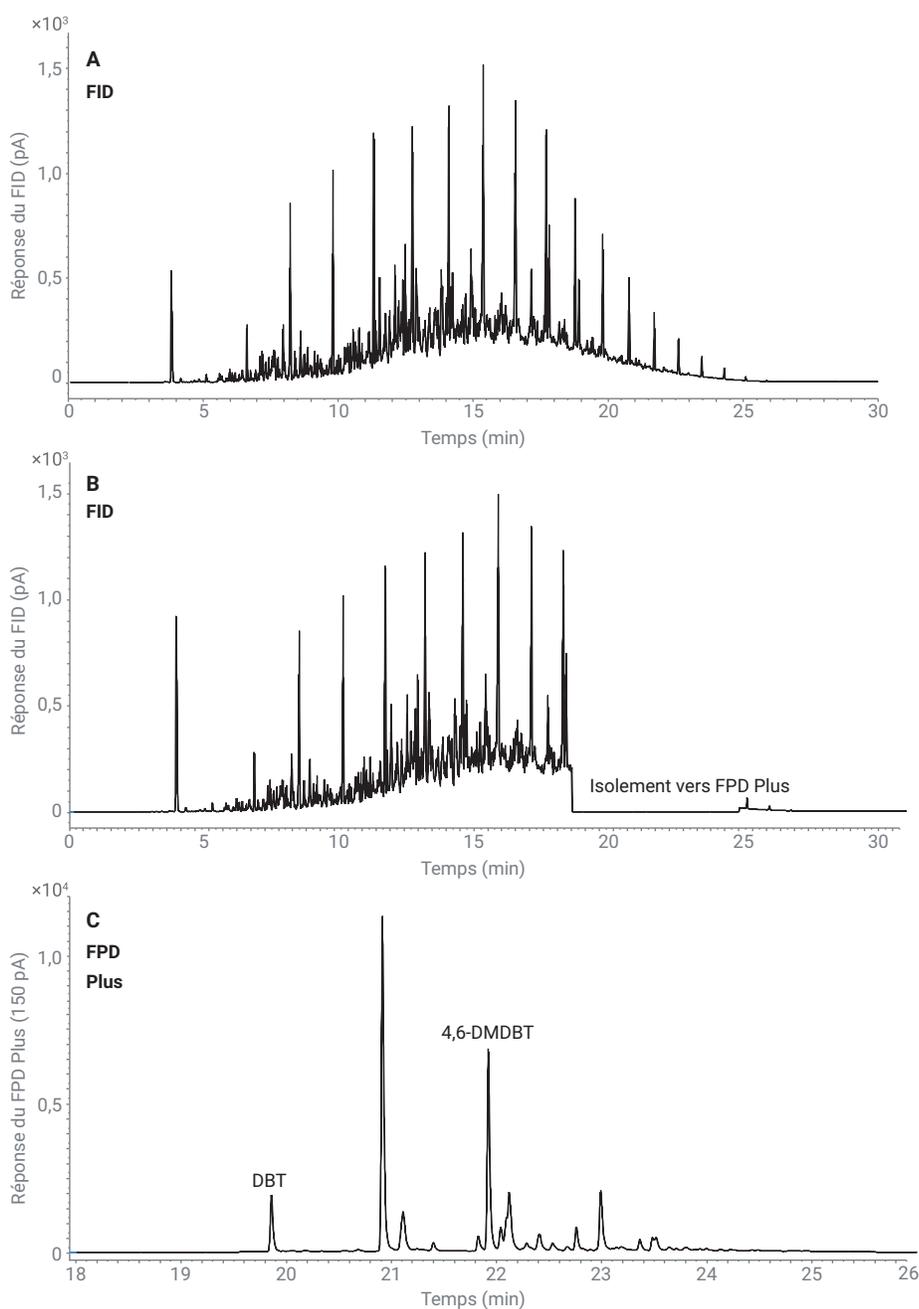


Figure 2. A) Séparation du NIST 2724 (soufre dans le carburant diesel) avec détection par le FID. B) Séparation du NIST 2724 avec isolement de la région 18 à 24 minutes vers le FPD Plus. C) Région de (B) séparée sur la colonne secondaire, J&W DB-17ht, et détectée avec le FPD Plus.

L'échantillon de FOL NBS 1622c avec une teneur en soufre totale de pratiquement 2 % a ensuite été analysé. Ce FOL, également nommé combustible de soute ou mazout lourd numéro 6, peut présenter une teneur en soufre très élevée selon la source de pétrole brut dont il est dérivé. Les réglementations mondiales sur la teneur en soufre auront bientôt des répercussions majeures. Les réglementations actuelles pour le transport maritime, où la plupart de ces carburants sont utilisés, autorisent une teneur maximale en soufre de 3,5 %. En 2020, cette limite sera abaissée à 0,5 % (5 000 ppm) et à 0,1 % (1 000 ppm) pour les zones de contrôle des émissions de soufre (SECA). La production de ces carburants à teneur ultrabasse en soufre (ULSFO) est complexe. Cependant, de nombreux navires hauturiers peuvent utiliser des épurateurs de soufre pour continuer à utiliser des carburants à haute teneur en soufre tout en demeurant dans les limites d'émission¹.

La figure 3A présente la séparation du FOL NBS 1622c effectuée avec la colonne DB-1ms UI et le FID. L'échantillon a été dilué 1/40 dans le toluène et injecté sans division. Le commutateur de Deans permet l'utilisation du rétrobalayage grâce à une source de pression auxiliaire située après la sortie de la colonne primaire. Le rétrobalayage a commencé à 32 minutes (près de C₃₆). Les paramètres de rétrobalayage sont indiqués dans le tableau 2. Le PSD constitue un excellent moyen d'effectuer le rétrobalayage. Puisqu'il dispose d'un débit de purge constant (3 mL/min par défaut), le débit de purge n'est jamais excessif durant la réalisation du rétrobalayage à haute pression. Généralement, une restriction statique, par exemple un raccord en T couplé à une longueur fixe de capillaire, est utilisée pour effectuer le rétrobalayage. Ce type de système peut avoir un débit de purge très élevé (> 500 mL/min) lors du rétrobalayage à haute pression.

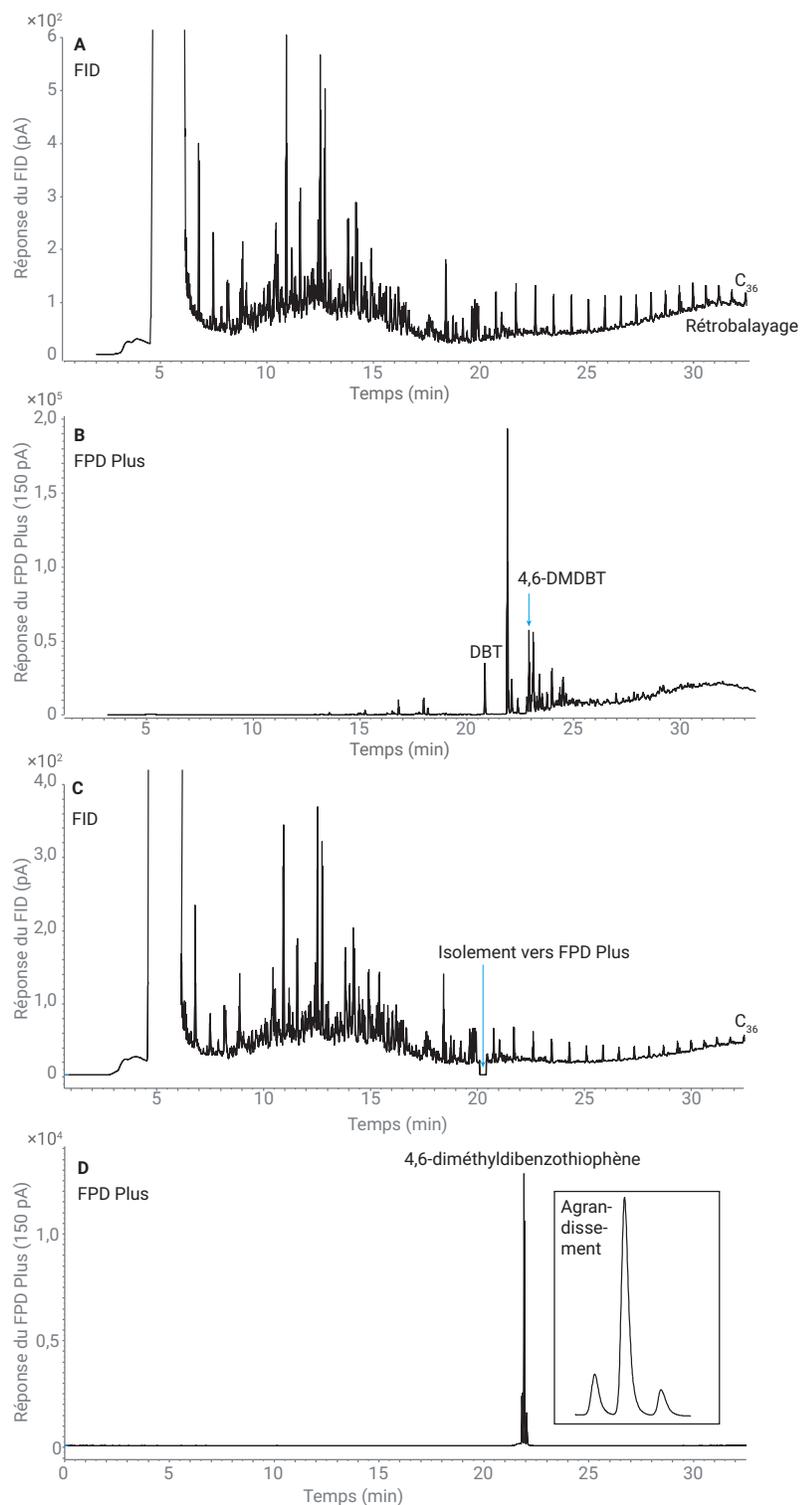


Figure 3. A) Séparation du NBS 1622c (soufre dans le FOL) avec détection par le FID. Un rétrobalayage a été effectué à 32 minutes pour les composés lourds (> C₃₆). B) Séparation du NBS 1622c avec détection par le FPD Plus. Le commutateur de Deans a envoyé la totalité de l'échantillon vers la colonne secondaire pour observer l'intégralité des composés sulfurés. C) Séparation du NBS 1622c avec une région étroite d'isolement de pics entre 20,1 et 20,4 minutes. D) Région de (C) avec le 4,6-DMDBT.

La totalité de l'échantillon a été envoyée vers le FID, pour la séparation illustrée dans la figure 3A, et vers la colonne secondaire et le FPD Plus à l'aide du commutateur de Deans, pour la séparation de la figure 3B. Il s'agit d'une façon inhabituelle d'utiliser un commutateur de Deans, mais cela offre beaucoup de flexibilité pour les études de composés inconnus avec différents détecteurs. Cette méthode met en évidence la distribution des composés soufrés dans l'ensemble de l'échantillon et non pas seulement dans une région de taille réduite. Il est possible qu'une certaine extinction se produise au niveau du FPD Plus, mais la figure 3A démontre que la plupart des hydrocarbures sont séparés (de 5 à 20 minutes) avant que l'élution des dibenzothiophènes ne commence. Comme l'échantillon de diesel du NIST, cet échantillon contient des dibenzothiophènes alkylés, mais à des concentrations bien plus élevées. La figure 3C présente le FOL NBS 1622c détecté par le FID avec un isolement de pics pratiqué pour la région entre 20,1 et 20,4 minutes. Cette méthode comprend un isolement de pics et un rétrobalayage. La figure 3D démontre que cette région contient du 4,6-DMDBT et deux autres composés non identifiés.

Une courbe d'étalonnage du 4,6-DMDBT a été effectuée de 1 à 100 ppm dans le toluène. L'échantillon a été injecté sur la colonne primaire et la fenêtre d'isolement de pics était comprise entre 20,1 et 20,4 minutes. Le rapport de division de l'échantillon était de 25/1 afin d'éviter la saturation du tube photomultiplicateur. Puisque la réponse du détecteur est quadratique pour les espèces soufrées, les données sont linéarisées en prenant la racine carrée de la réponse. La figure 4 présente la courbe d'étalonnage. Pour la concentration d'étalonnage la plus basse, c'est-à-dire 1 ppm (division 25/1), 5,7 pg de soufre ont été injectés sur la colonne. La limite de détection minimale (MDL) du FPD Plus est de 2,5 pg S/s.

Afin d'étudier la distribution des chaînes carbonées dans le FOL NBS 1622c, une dernière expérience a été réalisée à l'aide d'une colonne megabore courte (DB-HT Sim Dis, 5 m x 530 µm, 0,15 µm). Un étalon de polyéthylène (Polywax 500) a été utilisé pour vérifier la distribution du nombre de carbones. Le Polywax 500 contient une distribution de chaînes de polyéthylène entre C₂₀ et C₇₀. La figure 5 présente une superposition des chromatogrammes du FOL NBS 1622c et du mélange étalon Polywax 500. L'élution des derniers composés du FOL semble se terminer à la fin de la distribution du Polywax 500, près de C₇₀. Cela démontre la nécessité, et l'avantage, d'utiliser le rétrobalayage.

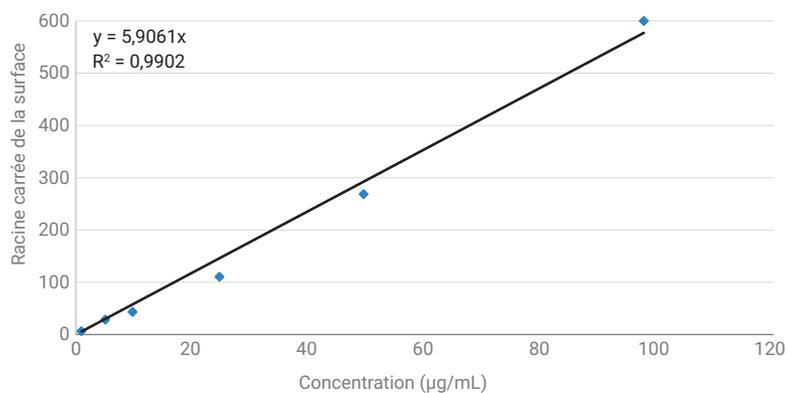


Figure 4. Courbe d'étalonnage du 4,6-diméthylthiophène de 1 à 100 ppm.

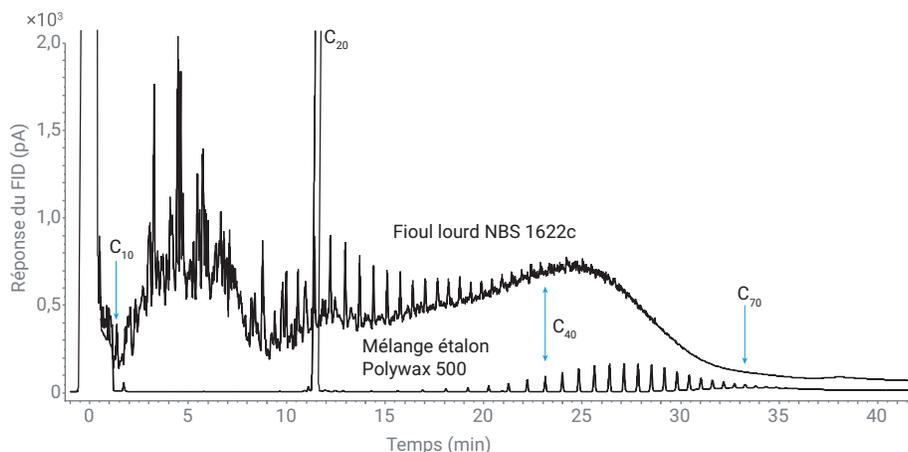


Figure 5. Chromatogramme du NBS 1622c superposé avec celui du mélange étalon de polyéthylène (Polywax 500). L'échantillon de FOL du NBS contient un ensemble de composés entre C₁₀ et C₇₀.

Conclusion

Le GC 8890 couplé à un commutateur de Deans vers un FID et un FPD Plus a permis de séparer et d'identifier différents composés soufrés dans les échantillons d'hydrocarbures d'un distillat moyen et d'un distillat lourd. L'utilisation d'une colonne primaire J&W HP-1ms non polaire et d'une colonne secondaire J&W DB-17ht de polarité intermédiaire a permis de diminuer les risques de coélution et d'extinction dans le FPD Plus. Le PSD a constitué un moyen d'effectuer le rétrobalayage avec une consommation réduite en gaz vecteur grâce au débit de purge constant. La capacité du système à réaliser le rétrobalayage d'échantillons avec des nombres de carbones pouvant aller jusqu'à C₇₀ a été démontrée.

Références

1. Molloy, N. The IMO's 2020 Global Sulphur Cap – What a 2020 Sulfur Constrained World Means for Shipping Lines, Refineries, and Bunker Suppliers. Publié sur www.platts.com, **2016**.
2. Highway and Nonroad, Locomotive, and Marine (NRLM) Diesel Fuel Sulfur Standards. Publié sur le site de l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis. <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. *Présentation technique d'Agilent Technologies*, numéro de publication 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

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Imprimé aux États-Unis, le 6 décembre 2018
5994-0488FR