

Analisi di composti contenenti zolfo nel diesel e nell'olio combustibile residuo con GC multidimensionale heart-cutting

Usando il sistema GC Agilent 8890

Autore

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

Abstract

Un GC Agilent 8890 accoppiato ai rivelatori a fiamma fotometrica (FPD) e a ionizzazione di fiamma (FID) è stato utilizzato per analizzare la distribuzione degli idrocarburi e dei composti contenenti zolfo nel diesel e nell'olio combustibile residuo (RFO). È stata effettuata una GC multidimensionale heart-cutting usando un Agilent Capillary Flow Technology Deans Switch per direzionare alcune regioni da una colonna primaria non polare a una colonna secondaria a polarità intermedia in modo da facilitare la separazione di composti contenenti zolfo, principalmente dibenzotiofeni alchilati. La colonna a polarità intermedia permette di ridurre il quenching degli analiti rilevati con FPD. La curva di calibrazione del 4,6-dimetildibenzotiofene mostra un intervallo di linearità di due ordini di grandezza, da 1 a 100 ppm, con il rivelatore FPD Plus. Per controllare i flussi al Deans Switch è stato utilizzato un modulo di controllo elettronico della pneumatica (EPC) chiamato pneumatic switching device (PSD). Il PSD consente al sistema di effettuare un backflush avanzato.

Introduzione

Per diversi decenni, le normative ambientali mondiali hanno ridotto regolarmente il contenuto di zolfo consentito negli idrocarburi combustibili usati in applicazioni stradali, agricole, marittime e per la locomozione. Questo valore probabilmente continuerà a ridursi in futuro^{1,2}. La produzione in modo economico di quantità adeguate di questi combustibili a basso contenuto di zolfo è una sfida in corso nell'industria della lavorazione degli idrocarburi. La comprensione della distribuzione dei composti contenenti zolfo nelle fonti di idrocarburi è fondamentale per ottenere prestazioni ottimali dal cracking catalitico. È anche importante, per i prodotti raffinati, per garantirne uniformità, prestazioni ottimali e conformità alle normative. La gascromatografia (GC) accoppiata al rivelatore FPD è uno strumento comunemente utilizzato per la speciazione dello zolfo in campioni di idrocarburi complessi. Il rivelatore a fiamma fotometrica riprogettato (FPD Plus) di Agilent è dotato di una transfer line deattivata e di zone termiche separate per garantire il trasferimento di composti attivi ad alto punto di ebollizione dalla colonna alla regione di emissione della fiamma³.

La GC multidimensionale (MDGC) utilizza più colonne collegate in serie per aumentare il potere risolutivo e la selettività del sistema. Il Deans switch viene usato per tagliare una regione di interesse, nota come heart-cut, dalla colonna primaria alla colonna secondaria. La colonna secondaria ha una fase stazionaria diversa che idealmente separerà i composti non risolti dalla prima dimensione. In questa Nota applicativa, la colonna primaria è una colonna non polare Agilent J&W DB-1ms Ultra Inert (100% dimetilpolisilossano) e la seconda colonna è una Agilent J&W DB-17ht a polarità intermedia (50% fenilmetilpolisilossano).

La colonna J&W DB-17ht a polarità intermedia facilita la separazione dei composti contenenti zolfo, riducendo la possibilità che si verifichi il quenching al rivelatore FPD Plus. Il Deans switch è anche compatibile con il backflush per rimuovere dal sistema i composti altobollenti alla fine di un'analisi, diminuendo i periodi di bake out. Il PSD è stato usato come sorgente ausiliaria di pressione per il Deans switching e il backflush.

Questa Nota applicativa ha utilizzato il sistema GC 8890 con un Agilent capillary flow technology (CFT) Deans switch accoppiato a FID e FPD Plus. Il sistema è stato testato con un distillato intermedio e un distillato pesante, rispettivamente diesel e RFO.

Condizioni sperimentali

La Figura 1 mostra uno schema del sistema GC 8890 utilizzato. Il Deans switch è stato configurato in modo che l'effluente della colonna 1 passasse attraverso il restrittore (verso il FID) quando la valvola attuatrice era chiusa. Il flusso è stato deviato alla colonna 2 (verso l'FPD Plus) quando la valvola era attuata. Per calcolare la lunghezza appropriata del restrittore è stato usato il software Agilent Deans switch calculator. È stato usato un iniettore multimode (MMI), a temperatura programmata in modalità sia split che splitless. Tutte le analisi hanno utilizzato elio come gas di trasporto in modalità a flusso costante. Si veda la Tabella 1 per gli altri parametri strumentali utilizzati. In Tabella 2 sono riportate le impostazioni del backflush.

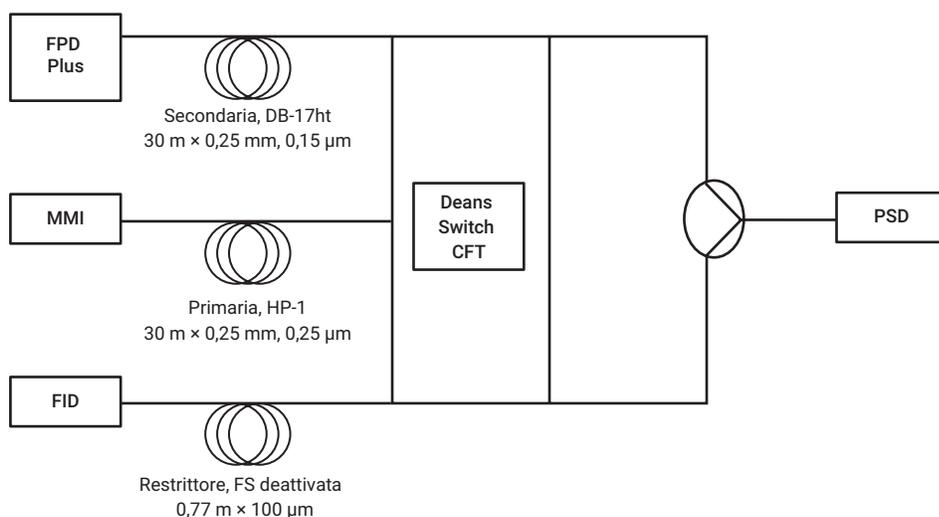


Figura 1. Schema del sistema GC 8890 configurato con un Deans switch a FID e FPD Plus.

Per analizzare la distribuzione delle catene di carbonio nell'RFO è stata effettuata una separazione con distillazione simulata. È stata utilizzata una colonna DB-HT Sim Dis (5 m × 530 µm, 0,15 µm). Questo esperimento non ha impiegato l'apparato Deans switch. La Tabella 3 elenca i parametri utilizzati per il metodo di distillazione simulata.

Campioni

Il distillato intermedio analizzato era uno standard NIST SRM 2724-zolfo (425 µg/g) in combustibile diesel. È stato iniettato un microlitro tal quale con un rapporto di splittaggio di 100:1. Il distillato pesante era uno standard NBS 1622c-2% di zolfo in RFO, diluito 1:40 in toluene, quindi iniettato 1 µL in splitless. Sono state effettuate diluizioni seriali del 4,6-dimetildibenzotiofene (4,6-DMDBT) in toluene a 1, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm. Il volume di iniezione era di 1 µL con un rapporto di splittaggio di 25:1. Lo standard di polietilene (Polywax 500) è stato diluito allo 0,1% in toluene e iniettato 1 µL in splitless. I prodotti di consumo utilizzati sono riportati nella Tabella 4.

Tabella 1. Parametri dello strumento.

Parametro	Valore
Gas Cromatografo	Sistema GC serie 8890
Campionatore automatico per liquidi	Campionatore automatico per liquidi Agilent 7693A (iniezione di 1 µL)
Tipo di iniettore	MMI
Programma iniettore MMI	100 °C (0,02 minuti), 900 °C/min fino a 450 °C
Programma del forno	50 °C (1 minuto), 10 °C/min fino a 350 °C (1,5 minuti)
Colonna 1	DB-1ms UI (30 m × 250 µm, 0,25 µm), 2 mL/min (He)
Colonna 2	DB-17ht (30 m × 250 µm, 0,15 µm), 3 mL/min (He)
Restrittore	0,77 m × 100 µm silice fusa deattivata, 3 mL/min (He) (controllato usando la colonna 2)
Sorgente ausiliaria di pressione	PSD
Flusso di spurgo del PSD	3 mL/min (predefinito)
FPD+	Filtro per zolfo (394 nm) Transfer line: 350 °C Blocco emissioni: 150 °C Aria: 60 mL/min Idrogeno: 60 mL/min Azoto: 60 mL/min
Finestra del Deans switch	da 18 a 24 minuti per il diesel da 20,1 a 20,4 minuti per il 4,6-DMDBT

Tabella 2. Parametri di backflush.

Parametro	Valore
Forno (post analisi)	360 °C (5 minuti)
Temperatura dell'iniettore	450 °C
Flusso di spurgo dell'iniettore	100 mL/min
PSD	70 psi (4,5 mL/min colonna 2/3)
Iniettore	2 psi (-4,5 mL/min colonna 1)

Tabella 3. Parametri della distillazione simulata.

Parametro	Valore
Colonna	J&W DB-HT Sim Dis (5 m × 530 µm, 0,15 µm)
Flusso del gas di trasporto	Elio 5 mL/min (flusso costante)
Iniettore (MMI)	100 °C (0,02 minuti), 900 °C/min fino a 450 °C
Programma del forno	40 °C (nessuna isoterma), 10 °C/min fino a 430 °C (5 minuti)
FID	450 °C Aria: 450 mL/min Idrogeno: 40 mL/min Azoto: 30 mL/min

Tabella 4. Prodotti di consumo utilizzati.

Parametro	Valore
Siringa	5 µL conica (Blue Line) (codice G4513-80206)
Liner	Ultra Inert, split, lana (codice 5190-2295)
Ferule	Ferule metalliche flessibili (codice G3188-27501)
Colonna 1	DB-1ms UI (codice 122-0132UI)
Colonna 2	DB-17ht (codice 122-1831)
Software	Agilent OpenLab 2.3

Risultati e discussione

Il primo campione analizzato è stato il NIST 2724-zolfo in campione di combustibile diesel. Lo zolfo totale è certificato allo 0,0425% (425 ppm). La Figura 2A mostra l'intera separazione del diesel senza alcun heart-cutting, rilevato con FID. Il campione è eluito completamente durante la programmata di temperatura e non ha richiesto backflush. La Figura 2B mostra la separazione del diesel con heart-cut del Deans switch da 18 a 24 minuti. Questo taglio è in contrasto con l'utilizzo tradizionale di un Deans switch in cui un singolo composto (o una finestra ristretta) è tagliato da una matrice complessa per risolvere le sostanze interferenti vicine. In questo caso, è stata tagliata un'ampia regione della separazione per rivelare una famiglia di composti. La Figura 2C mostra la regione di heart-cut della Figura 2B separata sulla colonna secondaria, DB-17ht, e rilevata con FPD Plus. In questa regione sono distribuiti i dibenzotiofeni alchilati. Questa famiglia di composti, specialmente quelli con sostituzioni nelle posizioni 4 o 6 (o entrambe), è stericamente ingombrata durante il processo di idro-desolforazione e resta presente in concentrazioni elevate⁴. Quindi, per garantire livelli di zolfo dopo il trattamento abbastanza bassi da poter superare i requisiti normativi, è utile monitorare questi composti a reazione lenta. L'Agenzia per la protezione dell'ambiente statunitense (US EPA) ammette un tenore di zolfo totale non superiore a 15 ppm nel gasolio per il trasporto stradale².

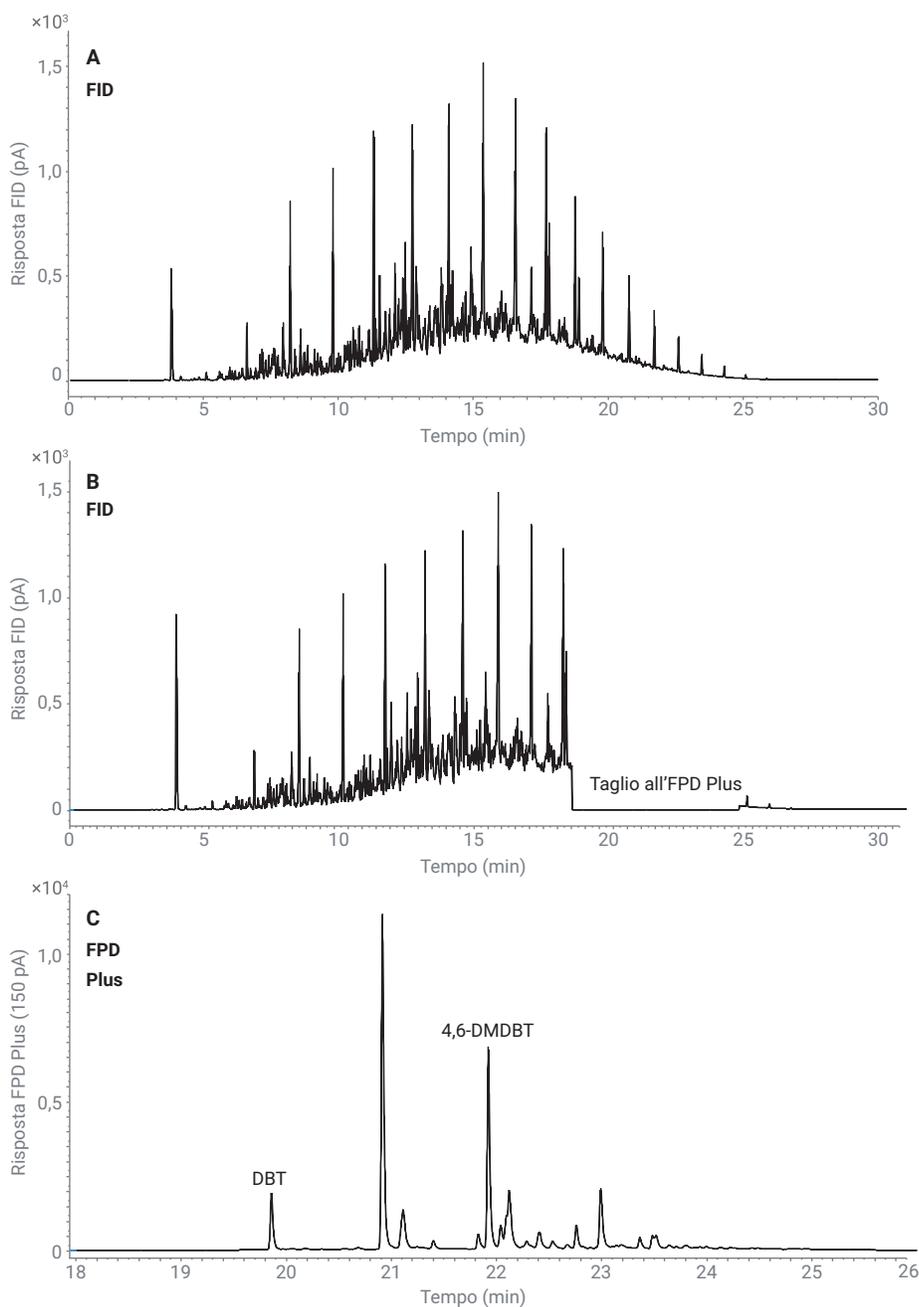


Figura 2. A) Separazione di NIST 2724 (zolfo in combustibile diesel) rilevato con FID. B) Separazione di NIST 2724 con il taglio della regione tra 18 e 24 minuti inviato all'FPD Plus. C) Regione da (B) separata sulla colonna secondaria, J&W DB-17ht, rilevata con FPD Plus.

Il campione successivo analizzato è stato l'NBS 1622c RFO con un tenore di zolfo totale presente pari a quasi il 2%. Questi RFO, noti anche come combustibile di bunkeraggio o olio combustibile numero 6, possono avere un contenuto di zolfo estremamente elevato a seconda dell'origine del greggio da cui sono stati derivati. Le restrizioni globali sul tenore di zolfo avranno presto importanti implicazioni. Gli attuali regolamenti per l'uso marino, che è il principale campo di utilizzo per la maggior parte di questi combustibili, ammettono un tenore massimo di zolfo del 3,5%. Nel 2020, questa restrizione scenderà allo 0,5% (5.000 ppm) e allo 0,1% (1.000 ppm) nelle zone di controllo delle emissioni di zolfo (SECA). La produzione di questi oli combustibili a bassissimo contenuto di zolfo (ULSFO) è tutt'altro che banale. Molte navi oceaniche possono, però, impiegare scrubber dello zolfo per continuare a utilizzare oli combustibili ad alto tenore di zolfo pur rientrando nei limiti di emissione consentiti¹.

La Figura 3A mostra la separazione dell'NBS 1622c RFO sulla colonna DB-1ms UI, con rivelatore FID. Il campione è stato diluito 1:40 in toluene, quindi iniettato in splitless. Il Deans switch ha per sua natura una sorgente ausiliaria di pressione dopo l'uscita della colonna primaria e quindi permette l'uso del backflush. Il backflush è iniziato a 32 minuti (vicino a C₃₆). In Tabella 2 sono riportati i parametri del backflush. Il PSD è un eccellente dispositivo per l'esecuzione del backflush. Ha un flusso di spurgo fisso (predefinito a 3 mL/min) per cui, per backflush a pressione elevata, non diventa eccessivo. La maggior parte dei backflush utilizza un restrittore statico (come una T unita a un tubo capillare a lunghezza fissa). Questi sistemi possono avere flussi di spurgo estremamente elevati (>500 mL/min) quando eseguono il backflush a pressioni elevate.

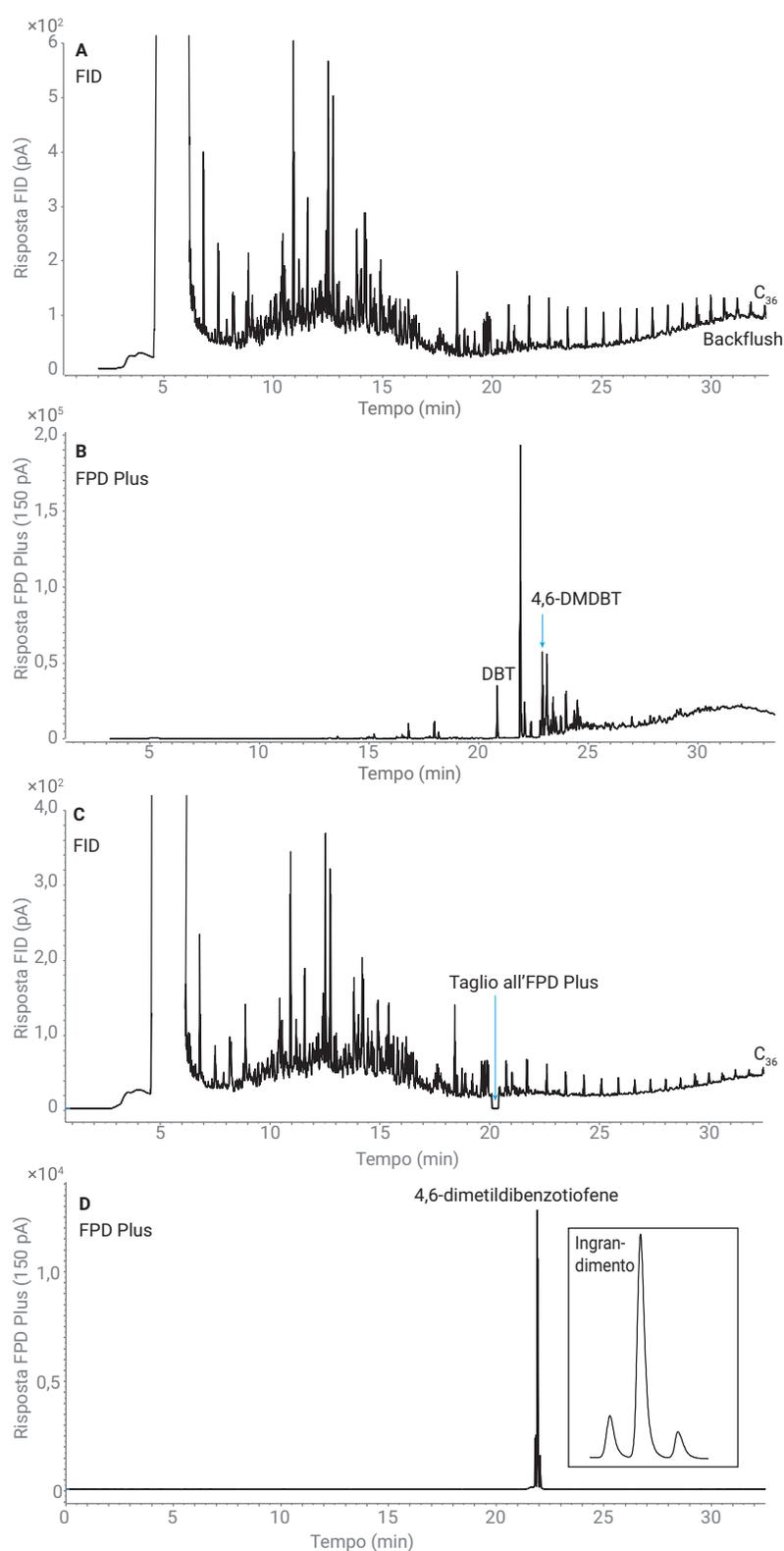


Figura 3. A) Separazione di NBS 1622c (zolfo in RFO) rilevato con FID. I composti che eluiscono dopo (>C₃₆) sono stati sottoposti a backflush a 32 minuti. B) Separazione di NBS 1622c rilevato con FPD Plus. Il Deans switch ha inviato l'intero campione verso la colonna secondaria per visualizzare la totalità dei composti contenenti zolfo. C) Separazione di NBS 1622c con heart-cut ristretto da 20,1 a 20,4 minuti. D) Taglio da (C) di 4,6-DMDBT.

Mentre nella Figura 3A l'intero campione è stato inviato al FID, la Figura 3B mostra la separazione con Deans switch configurato in modo che tutto il campione sia inviato alla colonna secondaria e all'FPD Plus. L'impiego di una simile configurazione con il Deans switch è insolito ma permette di ottenere una grande flessibilità nello studio di campioni incogniti usando rivelatori differenti. Questo metodo mostra la distribuzione dei composti solforati nell'intero campione e non solo in una piccola regione. È possibile che avvenga un certo quenching dell'FPD Plus ma la Figura 3A mostra che la maggior parte degli idrocarburi viene separata (da 5 a 20 minuti) prima che i dibenzotiofeni inizino a eluire. Come nel campione di diesel NIST, è presente una quantità significativa di dibenzotiofeni alchilati, anche se in concentrazioni molto superiori. La Figura 3C mostra l'NBS 1622c RFO rilevato con il FID con il taglio di una piccola finestra tra 20,1 e 20,4 minuti. Questo metodo include sia una finestra di heart-cut sia il backflush. La Figura 3D mostra che questo heart-cut contiene il 4,6-DMDBT e due altri composti non identificati.

È stata preparata una curva di calibrazione da 1 a 100 ppm in toluene del 4,6-DMDBT. Il campione è stato iniettato sulla colonna primaria e la finestra di heart-cut era compresa tra 20,1 e 20,4 minuti. Per evitare di saturare il PMT, il campione è stato splittato 25:1. Il rivelatore mostra una risposta quadratica per le specie solforate per cui i dati sono linearizzati calcolando la radice quadrata della risposta. La Figura 4 mostra la curva di calibrazione. Al livello di calibrazione più basso, 1 ppm (splittaggio 25:1), sono iniettati in colonna 5,7 pg di zolfo. Il limite minimo di rilevabilità (MDL) dell'FPD Plus è 2,5 pg S/sec.

È stato eseguito un esperimento finale per studiare la distribuzione delle catene di carbonio nell'NBS 1622c RFO. In questo esperimento, è stata usata una colonna corta megabore (DB-HT Sim Dis, 5 m × 530 μm, 0,15 μm). Per verificare la distribuzione del numero di atomi di carbonio, è stato usato uno standard di polietilene (Polywax 500). Polywax 500 contiene una distribuzione di catene di polietilene compresa tra C₂₀ e C₇₀. La Figura 5 mostra una sovrapposizione dell'NBS 1622c RFO e dello standard di calibrazione del Polywax 500. La parte finale ad alto peso molecolare del campione RFO si riduce gradualmente alla fine della distribuzione di Polywax, vicino a C₇₀. Questo mostra la necessità (e l'utilità) dell'uso del backflush.

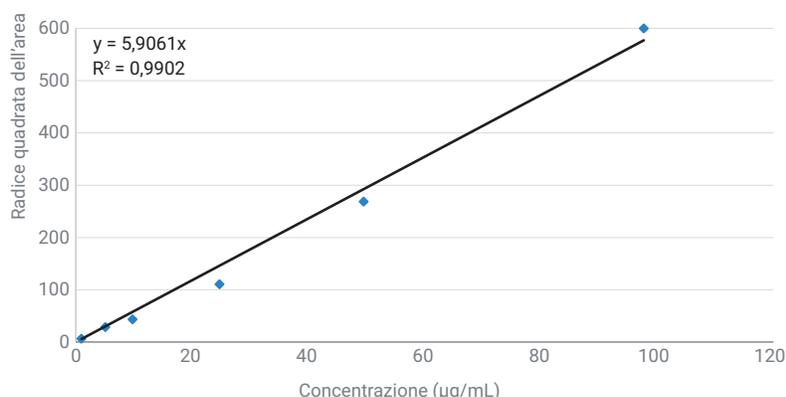


Figura 4. Curva di calibrazione del 4,6-dimetildibenzotiofene da 1 a 100 ppm.

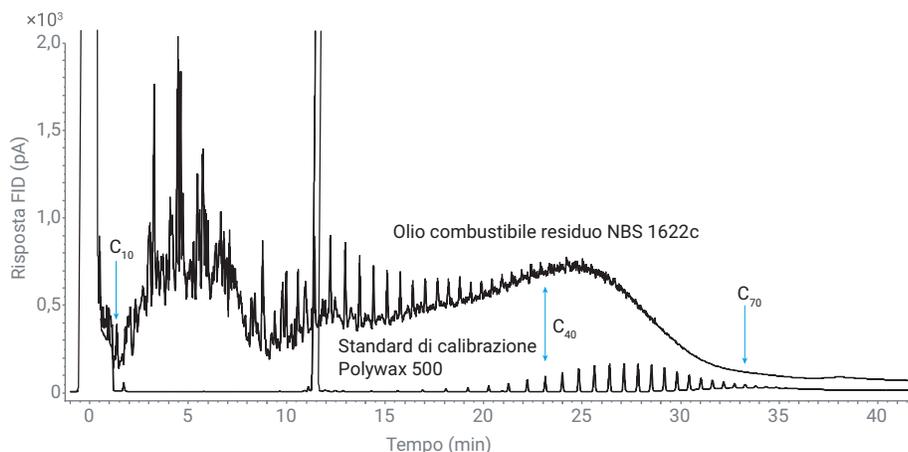


Figura 5. Cromatogramma di NBS 1622c sovrapposto a uno standard di calibrazione di polietilene (Polywax 500). Il campione di NBS RFO contiene composti compresi tra C₁₀ e C₇₀.

Conclusione

Il sistema GC 8890 con un Deans switch collegato a FID e FPD Plus è stato in grado di separare e identificare vari composti contenenti zolfo in campioni di idrocarburi distillati intermedi e pesanti. L'uso di una colonna primaria non polare J&W HP-1ms e di una colonna secondaria a polarità intermedia J&W DB-17ht ha permesso di ridurre la probabilità di coeluizione e di quenching al rivelatore FPD Plus. Il PSD ha permesso di effettuare un backflush con consumo di gas di trasporto significativamente ridotto grazie al flusso di spurgo fisso. Il sistema si è dimostrato in grado di eseguire il backflush di campioni con un numero di atomi di carbonio fino a C₇₀.

Bibliografia

1. Molloy, N. The IMO's 2020 Global Sulphur Cap – What a 2020 Sulfur Constrained World Means for Shipping Lines, Refineries, and Bunker Suppliers. Retrieved from www.platts.com, **2016**.
2. Highway and Nonroad, Locomotive, and Marine (NRLM) Diesel Fuel Sulfur Standards. Retrieved from 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 Technical Overview*, publication number 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

Le informazioni fornite possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Stampato negli Stati Uniti, 6 dicembre 2018
5994-0488ITE