

Análise de compostos que contêm enxofre em diesel e óleo combustível residual com GC multidimensional heart-cutting

Usando o sistema de GC Agilent 8890

Autor

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

Resumo

Um GC Agilent 8890 acoplado a um detector fotométrico de chama (FPD) e detector de ionização de chama (FID) foi usado para analisar a distribuição de hidrocarbonetos e compostos que contêm enxofre em diesel e óleo combustível residual (RFO). O GC multidimensional heart-cutting foi realizado utilizando um Deans switch de tecnologia de fluxo capilar Agilent para regiões de amostra de uma coluna primária não polar a uma coluna secundária de média polaridade para auxiliar na separação de compostos que contêm enxofre, principalmente dibenzotiofenos alquilados. A coluna de média polaridade ajuda a reduzir o quenching dos analitos quando detectada com o FPD. Uma curva de calibração de 4,6-dimetildibenzotiofeno demonstrou linearidade em duas ordens de magnitude de 1 a 100 ppm com o FPD Plus. Um módulo de controle pneumático eletrônico (EPC) chamado de dispositivo pneumático de alternância (PSD) foi usado para controlar os fluxos do Deans Switch. O PSD também forneceu o sistema com backflushing aprimorado.

Introdução

Por várias décadas, as regulamentações ambientais mundiais reduziram consistentemente o teor permitido de enxofre nos combustíveis de hidrocarbonetos usados em aplicações rodoviárias, agrícolas, de locomotivas e marítimas. Isso provavelmente continuará a diminuir no futuro^{1,2}. Produzir quantidades adequadas desses combustíveis com baixo teor de enxofre de maneira econômica é um desafio constante na indústria de processamento de hidrocarbonetos. Entender a distribuição de compostos que contêm enxofre em matérias-primas de hidrocarbonetos é crítico para um ótimo desempenho de craqueamento catalítico. Também é importante, com produtos refinados, garantir consistência, desempenho ideal e conformidade regulatória. A cromatografia gasosa (GC) acoplada ao FPD é uma ferramenta comumente usada para a especificação de enxofre em amostras complexas de hidrocarbonetos. O detector fotométrico de chama reprojetoado (o FPD Plus) da Agilent possui uma linha de transferência desativada e zonas térmicas separadas para garantir a transferência de compostos ativos e de alto ponto de ebulição da coluna para a região de emissão de chama³.

O GC multidimensional (MDGC) usa várias colunas conectadas em série para aumentar o poder de resolução e a seletividade do sistema. O Deans switch é usado para cortar uma região de interesse, conhecida como heart-cut, da coluna principal à coluna secundária. A coluna secundária tem uma fase estacionária diferente que idealmente separará os componentes não resolvidos da primeira dimensão. Nesta Nota de aplicação, a coluna primária foi a Agilent J&W DB-1ms Ultra Inert não polar (100% dimetilpolissiloxano), e a coluna dois foi uma Agilent J&W DB-17ht (50% fenilmetilpolissiloxano) de polaridade moderada.

Para reduzir a possibilidade de quenching no FPD Plus, a J&W DB-17ht de média polaridade ajuda a separar os compostos que contêm enxofre. O Deans switch também é compatível com backflush para remover compostos de alto ponto de ebulição do sistema no final de uma corrida sem períodos de condicionamento térmico excessivo. O PSD foi usado como a fonte de pressão auxiliar para Deans switching e backflush.

Esta Nota de aplicação usou o sistema de GC 8890 com um Deans switch de tecnologia de fluxo capilar Agilent (CFT) acoplado ao FID e ao FPD Plus. O sistema foi testado com destilação média e pesada, de diesel e RFO, respectivamente.

Parte experimental

A Figura 1 mostra um esquema do sistema de GC 8890 usado. O Deans switch foi configurado para o efluente da coluna 1 passar pelo restritor (para o FID) quando a válvula de acionamento estivesse desligada. O fluxo era alterado para a coluna 2 (para o FPD Plus) quando a válvula estivesse acionada. A calculadora do Agilent Deans switch foi usada para calcular o comprimento apropriado do restritor. Um injetor multimode (MMI) foi utilizado e operado no modo de temperatura programada nos modos split e splitless. Todas as análises usaram o hélio como gás de arraste no modo de fluxo constante. Veja a Tabela 1 para os parâmetros instrumentais adicionais usados. A Tabela 2 mostra as configurações de backflush.

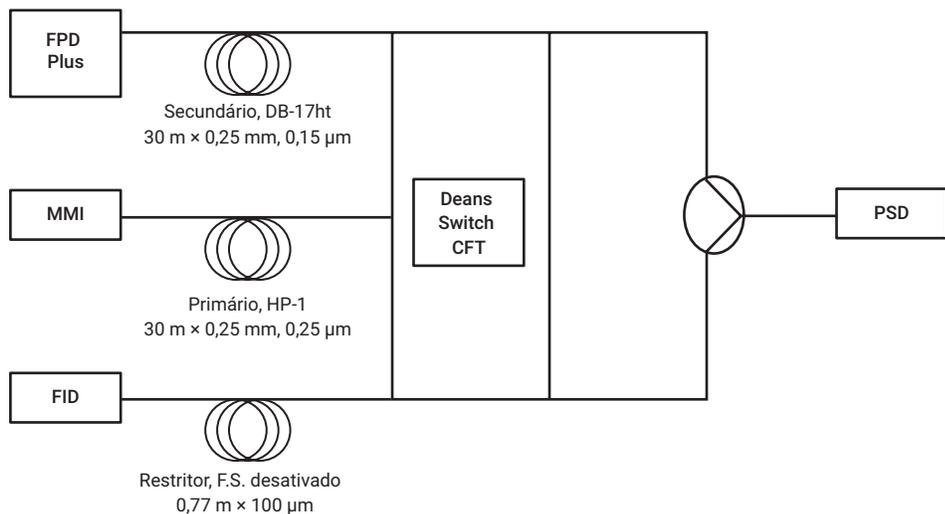


Figura 1. Esquema do sistema de GC 8890 configurado com um Deans switch para FID e FPD Plus.

Uma separação de destilação simulada foi realizada para analisar a distribuição da cadeia de carbono no RFO. Utilizou-se uma coluna DB-HT Sim Dis (5 m × 530 µm, 0,15 µm). Este experimento não utilizou o sistema Deans switch. A Tabela 3 lista os parâmetros usados para o método de destilação simulada.

Amostras

O destilado médio testado foi o NIST SRM 2724–enxofre (425 µg/g) em óleo combustível diesel. Um microlitro foi injetado puro a razão de split de 100:1. O destilado pesado foi o NBS 1622c–2% de enxofre em RFO. Este foi diluído 1:40 em tolueno e depois foi injetado 1 µL em modo splitless. Foram realizadas diluições em série de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) em tolueno para 1, 5, 10, 25, 50 e 100 ppm. Estas tinham um volume de injeção de 1 µL a uma razão de split de 25:1. O padrão de polietileno (Polywax 500) foi diluído para 0,1% em tolueno e injetado 1 µL no modo splitless. A Tabela 4 lista os consumíveis utilizados.

Tabela 1. Parâmetros do instrumento.

Parâmetro	Valor
Cromatógrafo gasoso	GC série 8890
Amostrador automático de líquidos	Amostrador automático de líquidos Agilent 7693A (injeção de 1 µL)
Tipo de injetor	MMI
Programa MMI	100°C (0,02 minutos), 900°C/min até 450°C
Programa do forno	50°C (1 minuto), 10°C/min até 350°C (1,5 minutos)
Coluna 1	DB-1ms UI (30 m × 250 µm, 0,25 µm), 2 mL/min (He)
Coluna 2	DB-17ht (30 m × 250 µm, 0,15 µm), 3 mL/min (He)
Restritor	0,77 m × 100 µm de sílica fundida desativada, 3 mL/min (He) (controlada usando a coluna 2)
Fonte de pressão auxiliar	PSD
Fluxo de purga do PSD	3 mL/min (padrão)
FPD+	Filtro de enxofre (394 nm) Linha de transferência: 350°C Bloco de emissão: 150°C Ar: 60 mL/min Hidrogênio: 60 mL/min Nitrogênio: 60 mL/min
Janela do Deans switch	18 a 24 minutos para diesel 20,1 a 20,4 minutos para 4,6-DMDBT

Tabela 2. Parâmetros de backflush.

Parâmetro	Valor
Forno (post run)	360°C (5 minutos)
Temperatura do injetor	450°C
Fluxo de purga do injetor	100 mL/min
PSD	70 psi (4,5 mL/min coluna 2/3)
Injetor	2 psi (-4,5 mL/min coluna 1)

Tabela 3. Parâmetros de destilação simulada.

Parâmetro	Valor
Coluna	J&W DB-HT Sim Dis (5 m × 530 µm, 0,15 µm)
Fluxo de arraste	5 mL/min de hélio (fluxo constante)
Injetor (MMI)	100°C (0,02 minutos), 900°C/min até 450°C
Programa do forno	40°C (sem manter), 10°C/min até 430°C (5 minutos)
FID	450°C Ar: 450 mL/min Hidrogênio: 40 mL/min Nitrogênio: 30 mL/min

Tabela 4. Consumíveis utilizados.

Parâmetro	Valor
Seringa	5 µL afunilada (Blue Line) (p/n G4513-80206)
Liner	Ultra inerte, split, lâ (p/n 5190-2295)
Anilhas	Anilha de metal flexível (p/n G3188-27501)
Coluna 1	DB-1ms UI (p/n 122-0132UI)
Coluna 2	DB-17ht (p/n 122-1831)
Software	Agilent OpenLab 2.3

Resultados e discussão

A primeira amostra analisada foi o enxofre NIST 2724 na amostra de óleo combustível diesel. O enxofre total é certificado a 0,0425% (425 ppm). A Figura 2A mostra toda a separação do diesel sem heart-cutting de nenhuma região detectada com o FID. Esta amostra eluiu totalmente no programa de temperatura e não exigiu backflushing. A Figura 2B mostra a separação do diesel com heart-cut do Deans switch de 18 a 24 minutos. Isso contrasta com a operação tradicional de um Deans switch, em que um único composto (ou pequena janela) é cortado de uma matriz complexa para resolver interferentes próximos. Neste caso, uma grande região da separação foi amostrada para revelar uma família de compostos. A Figura 2C mostra a região de heart-cut da Figura 2B separada na coluna secundária, DB-17ht, detectada com o FPD Plus. Existe uma distribuição de dibenzotiofenos alquilados nesta região. Esta família de compostos, especialmente aqueles com substituições nas posições 4 ou 6 (ou ambas), é impedida estericamente durante o processo de hidrodessulfurização e permanece presente em concentrações mais altas⁴. Assim, para assegurar níveis de enxofre baixos o suficiente após o tratamento para cumprir os requisitos regulatórios, é vantajoso monitorar estes compostos que reagem lentamente. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (US EPA) não permite que o diesel rodoviário ultrapasse 15 ppm de enxofre total².

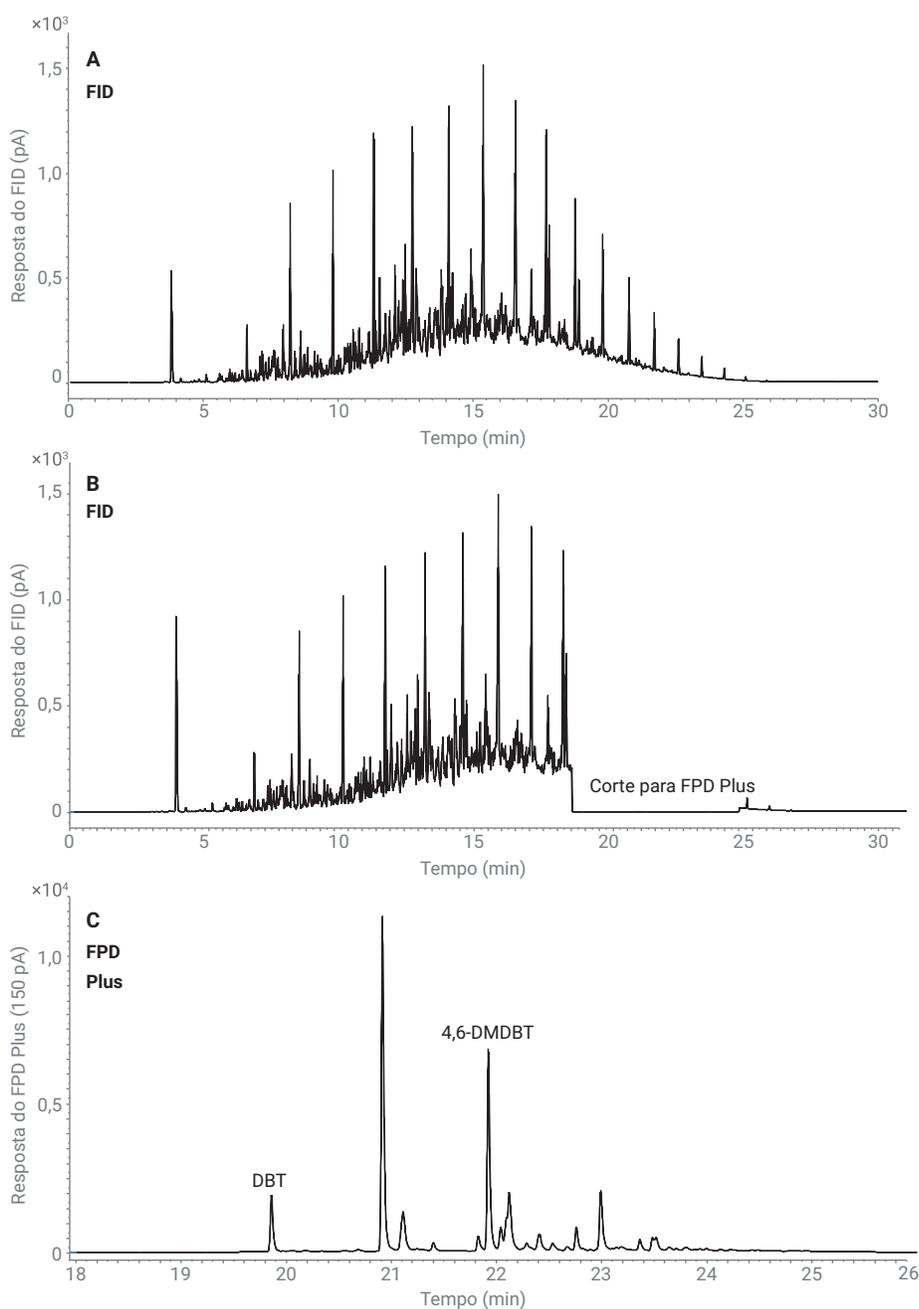


Figura 2. A) Separação de NIST 2724 (enxofre no combustível diesel) detectada com o FID. B) Separação de NIST 2724 com a região de 18 a 24 minutos cortada para o FPD Plus. C) Região de (B) separada na coluna secundária, J&W DB-17ht, e detectada com o FPD Plus.

A amostra seguinte analisada foi o RFO NBS 1622c com enxofre total presente em quase 2%. Esses RFOs, também conhecidos como combustível de bancas ou óleo combustível número 6, podem ter um teor de enxofre extremamente alto, dependendo da fonte de petróleo bruto da qual derivam. As restrições globais ao teor de enxofre terão implicações importantes em breve. Os regulamentos atuais para uso marítimo, onde a maioria desses combustíveis são utilizados, permitem um teor máximo de enxofre de 3,5%. Em 2020, essa restrição cairá para 0,5% (5.000 ppm) com 0,1% (1.000 ppm) exigido nas Áreas de Controle de Emissões de Enxofre (SECAs). Produzir estes óleos combustíveis de enxofre de baixo nível (ULSFO) é não trivial. No entanto, muitos transportes marítimos podem usar depuradores de enxofre para continuar a usar óleos combustíveis com alto teor de enxofre, enquanto permanecem dentro dos limites de emissões de enxofre¹.

A Figura 3A mostra a separação do NBS 1622c RFO separado na coluna DB-1ms UI e detectada com o FID. A amostra foi diluída 1:40 em tolueno e injetada em modo splitless. Devido à natureza do Deans switch ter uma fonte de pressão auxiliar após a saída da coluna primária, ele permite o uso de backflushing. O backflush começou aos 32 minutos (próximo ao C₃₆). A Tabela 2 mostra os parâmetros de backflush. O PSD é um excelente dispositivo para fornecer backflushing. Ele tem um fluxo de purga fixo (padrão de 3 mL/min), portanto, para ciclos de backflush com alta pressão, o fluxo de purga não se torna excessivo. A maioria das implementações de backflush usa um restritor estático (como um T acoplado a um comprimento fixo de tubulação capilar). Esses sistemas podem ter fluxos de purga muito altos (>500 mL/min) no backflush em altas pressões.

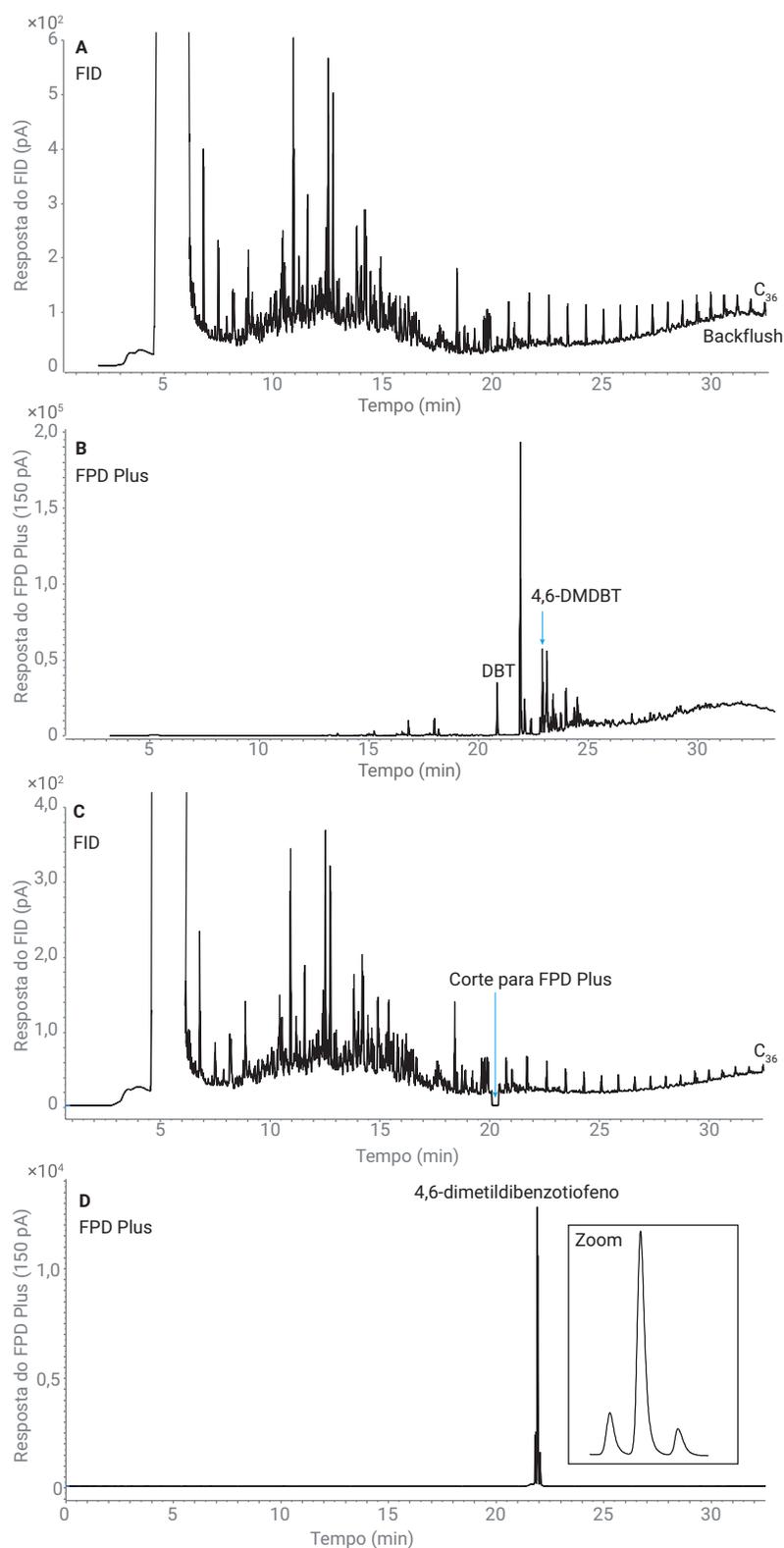


Figura 3. A) Separação de NBS 1622c (enxofre no RFO) detectada com o FID. Compostos eluentes pesados (>C₃₆) submetidos a backflush aos 32 minutos. B) Separação de NBS 1622c detectada usando o FPD Plus. O Deans switch entregou a amostra inteira na coluna secundária para visualizar a totalidade dos compostos que contêm enxofre. C) Separação de NBS 1622c com um heart-cut estreito de 20,1 a 20,4 minutos. D) Corte de (C) de 4,6-DMDBT.

Na Figura 3A, toda a amostra foi enviada para o FID, e a Figura 3B mostra a separação do Deans switch configurada de tal forma que a totalidade da amostra foi enviada para a coluna secundária no FPD Plus. Este é um uso incomum de uma configuração do Deans switch, mas permite uma grande flexibilidade no estudo de amostras desconhecidas usando diferentes detectores. Este método mostra a distribuição de compostos de enxofre em toda a amostra, em vez de apenas uma pequena região. É possível que ocorra algum quenching do FPD Plus, mas a Figura 3A mostra que a maioria dos hidrocarbonetos é separada (de 5 a 20 minutos) antes de os dibenzotiofenos começarem a eluir. Semelhante à amostra de diesel do NIST, há uma quantidade significativa de dibenzotiofenos alquilados na amostra, embora em concentrações muito mais altas. A Figura 3C mostra o NBS 1622c RFO detectado através do FID com uma pequena janela cortada entre os 20,1 e os 20,4 minutos. Este método incorpora tanto a janela de heart-cut quanto o backflush. A figura 3D mostra que esse heart-cut contém 4,6-DMDBT e dois outros compostos não identificados.

Uma curva de calibração de 4,6-DMDBT foi preparada de 1 a 100 ppm em tolueno. A amostra foi injetada na coluna primária e a janela de heart-cut foi de 20,1 a 20,4 minutos. Para evitar saturar o PMT, a amostra teve uma razão de split de 25:1. O detector mostra uma resposta quadrática para as espécies de enxofre e os dados são linearizados tomando a raiz quadrada da resposta. A Figura 4 mostra a curva de calibração. No nível de calibração mais baixo, 1 ppm (split de 25:1), 5,7 pg de enxofre são injetados na coluna. O limite mínimo detectável (MDL) do FPD Plus é de 2,5 pg S/s.

Um experimento final foi realizado para estudar a distribuição da cadeia de carbono no NBS 1622c RFO. Neste experimento, foi utilizada uma coluna curta de megabore (DB-HT Sim Dis, 5 m x 530 µm, 0,15 µm). Um padrão de polietileno (Polywax 500) foi usado para verificar a distribuição do número de carbono. O Polywax 500 contém uma distribuição de cadeias de polietileno entre C₂₀ e C₇₀. A Figura 5 mostra uma sobreposição do NBS 1622c RFO e do padrão de calibração Polywax 500. A extremidade alta do RFO parece terminar no final da distribuição do Polywax, perto de C₇₀. Isso mostra a necessidade (e benefícios) do uso do backflush.

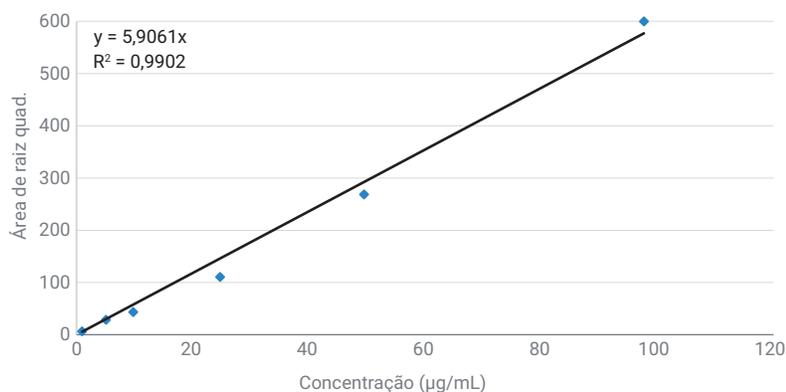


Figura 4. Curva de calibração do 4,6-dimetildibenzotiofeno de 1 a 100 ppm.

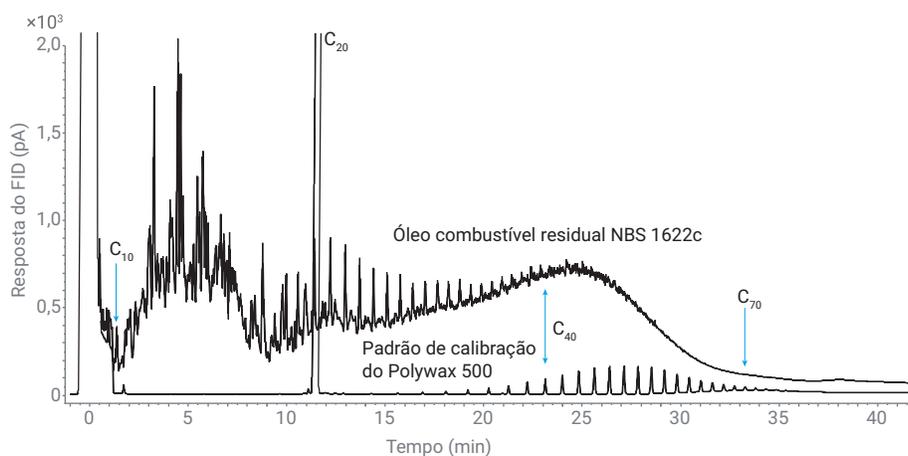


Figura 5. Cromatograma de NBS 1622c sobreposto com um padrão de calibração de polietileno (Polywax 500). A amostra de NBS RFO contém compostos que variam entre C₁₀ e C₇₀.

Conclusão

O sistema de GC 8890 acoplado com um Deans switch ao FID e ao FPD Plus foi capaz de separar e identificar vários compostos que contêm enxofre em uma amostra de hidrocarboneto destilado médio e pesado. O uso de uma coluna primária não polar J&W HP-1ms e uma coluna secundária J&W DB-17ht de média polaridade ajudaram a reduzir as chances de coeluição e quenching no FPD Plus. O PSD forneceu capacidade de backflush com consumo significativamente reduzido de gás de arraste devido ao fluxo de purga fixo. Demonstrou-se que o sistema era capaz de realizar o backflush de amostras com números de carbono até C₇₀.

Referências

1. Molloy, N. The IMO's 2020 Global Sulphur Cap – What a 2020 Sulfur Constrained World Means for Shipping Lines, Refineries, and Bunker Suppliers. Retirado de www.platts.com, **2016**.
2. Highway and Nonroad, Locomotive, and Marine (NRLM) Diesel Fuel Sulfur Standards. Retirado da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. <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. *Visão geral técnica da Agilent Technologies*, número de publicação 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

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.

© Agilent Technologies, Inc. 2018
Impresso nos EUA, 6 de dezembro de 2018
5994-0488PTBR