

ANÁLISIS QUÍMICO Y ENERGÉTICO

ESPECIACIÓN DE HIDROCARBUROS CLORADOS EN REFORMADOS UTILIZANDO EL SISTEMA GC/Q-TOF 7200 AGILENT



Soluciones para sus análisis
Programas de mercados y aplicaciones

Autores

Frank David, Bart Tienpont y Pat Sandra

Research Institute for Chromatography,
Kortrijk, Bélgica

Fabien Chainet, Michel Thomas y Eric Lemaire

IFP Energies Nouvelles, Solaize, Francia

Sofia Nieto

Agilent Technologies, Santa Clara, EE. UU.

RESUMEN

La presencia de cloro en derivados del petróleo puede ser nociva para los equipos y para los procesos de refinado. Además de la determinación de cloro total, se requieren técnicas acopladas para identificar y cuantificar las diferentes especies cloradas. La especiación de hidrocarburos clorados en reformados se llevó a cabo utilizando el espectrómetro de masas de alta resolución GC/Q-TOF 7200 Agilent. Mediante el uso de cromatogramas de iones extraídos en masa exacta, se consiguieron excelentes selectividad y sensibilidad, permitiéndose la detección y cuantificación de hidrocarburos clorados en la matriz de reformados, de enorme complejidad. Estos compuestos se determinaron a concentraciones inferiores a 2 pg en columna, lo que corresponde a 0,5 ppm (mg/kg) en la matriz de reformados.

INTRODUCCIÓN

La presencia de cloro en el sector del petróleo es de considerable importancia debido a la potencial formación de cloruro de hidrógeno en los flujos de gases o líquidos [1]. Este gas con cloruro puede desactivar los catalizadores posteriores y provocar reacciones indeseadas. El cloro es un veneno recuperado en catalizadores de Pd/Al₂O₃ durante la hidrogenación selectiva [2]. La presencia de HCl en matrices de hidrocarburos provoca la formación de hidrocarburos clorados y también puede fomentar la polimerización de olefinas para producir "aceites verdes", que contienen principalmente hidrocarburos C6-C18 [3]. Aunque la concentración del HCl sea relativamente baja, puede interferir con los procedimientos operativos que utilizan hidrógeno; además, puede provocar problemas de corrosión en equipos tales como tuberías, válvulas y compresores.



Además, el HCl es considerado un material peligroso y debe eliminarse antes de liberarse al medio ambiente [1]. Recientemente, una revisión sobre la determinación de cloro total ha sido publicada por Doyle et al. [4]. El cloro se puede medir mediante fluorescencia por rayos X (XRF) con un límite de cuantificación (LOQ) de 4 mg/kg en derivados del petróleo [5], mediante ICP-OES [4] y también mediante ICP/MS [6]. En la actualidad, los métodos de microcoulombimetría son las técnicas más utilizadas para la determinación de cloro total, utilizando los métodos de prueba estándar ASTM D4929 [7] o NF EN 14077, con un LOQ de alrededor de 1 mg/kg (ppm).



No obstante, estos métodos determinan la concentración de cloro total, pero no identifican los compuestos organoclorados específicos. En el sector del petróleo, la especiación del cloro es necesaria, pues estos compuestos deben identificarse y cuantificarse con el fin de desarrollar sistemas que atrapen dichas moléculas. No nos consta que existan en la literatura métodos de especiación para cloro en derivados del petróleo.

Normalmente, los compuestos orgánicos clorados se analizan mediante cromatografía de gases (GC) y cromatografía de líquidos (LC) acopladas con espectrometría de masas o detectores específicos, tales como el detector de captura de electrones (ECD), el detector de emisión atómica (AED) y la espectrometría de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP/MS). La técnica GC-ECD carece de especificidad y la respuesta en el detector ECD depende en gran medida de la molécula orgánica [8, 9]. El clorobenceno, por ejemplo, origina una respuesta muy débil en el ECD. También se puede usar GC-AED, pero la detección de cloro no es muy sensible y la coelución de hidrocarburos en niveles muy altos (3-4 órdenes de magnitud superiores a los de los compuestos con cloro) supera la selectividad del detector [10]. A pesar de las interferencias espectrales a m/z 35 y al reducido potencial de ionización del cloro, se puede realizar una técnica de GC-ICP/MS, como ha demostrado Peters et al. [11], para la detección de tres compuestos (diclorometano, tricloroetano y tricloroetileno) en pentano con LOD alrededor de 2 mg/l. No obstante, las configuraciones de GC-ICP/MS no están siempre disponibles.

Debido a la complejidad de las muestras de los reformados, que contienen unas 250 especies de hidrocarburos, y a que la concentración del cloro es del nivel de bajas ppm (o inferior a 1 ppm), es necesario utilizar técnicas selectivas y sensibles. Se puede llevar a cabo el análisis específico de compuestos utilizando un sistema GC bidimensional (corte de fracciones principales) [12] o un sistema GC-MS/MS en modo de monitorización de reacciones múltiples (MRM) [13]. Sin embargo, estas técnicas solo se pueden aplicar a determinados compuestos diana que están disponibles como patrones, y para los cuales pueden determinarse el tiempo de retención y los espectros de masas (transiciones MRM). En la especiación de organoclorados, la disponibilidad de un método de cribado (no selectivo) que permita la detección y cuantificación de hidrocarburos clorados (como alcanos y aromáticos) en muestras de gasolina, queroseno o reformados con niveles de bajas ppm ofrecería interesantes posibilidades para la industria petroquímica.

En esta nota de aplicación se describe el uso del espectrómetro de masas de alta resolución GC/Q-TOF 7200 Agilent para el análisis de hidrocarburos clorados en reformados. Para la detección y cuantificación de los compuestos diana se utilizó la extracción de iones de masas exactas.

EXPERIMENTAL

Muestras: Como matriz de prueba se utilizó una muestra de reformados de IFP Energies Nouvelles (Solaize, Francia). En la tabla 1 se muestran las propiedades básicas de este reformado. Se preparó una solución madre de 10 hidrocarburos clorados en heptano con una concentración de 100 mg/kg (ppm). Los compuestos de referencia se indican en la Tabla 2. También se preparó una solución madre diluida en heptano con una concentración de 10 ppm. Se prepararon soluciones de matrices marcadas en concentraciones de entre 0,5 y 20 ppm (para cada compuesto clorado) marcando la matriz de prueba de reformados con la solución madre.

Instrumento de GC/Q-TOF:

Los análisis se realizaron en un sistema de GC 7890B Agilent equipado con un inyector split/splitless. La inyección se realizó mediante un muestreador automático de líquidos Agilent 7693. El sistema GC se acopló con un espectrómetro de masas Q-TOF Agilent 7200.

Condiciones analíticas:

Se inyectaron 0,2 μ l de muestra en modo split (1/50) a 250 °C. La separación se llevó a cabo en una columna HP-PONA de 100 m x 0,25 mm d.i. x 0,5 μ m (19091Z-530). Se utilizó helio como gas portador a un flujo constante de 1,5 ml/min. El horno se programó desde 35 °C (5 min) a 4 °C/min hasta 250 °C (10 min). La línea de transferencia se programó a 280 °C.

El sistema Q-TOF 7200 se utilizó en modo MS con ionización por impacto electrónico (EI). La temperatura de fuente fue de 230 °C. La velocidad de barrido fue de 5 Hz en modo HR (alta resolución) y el rango de masas fue de 50 a 300 amu. No se utilizó ninguna referencia de masa interna, pero se realizó una calibración de masa del instrumento antes de cada análisis utilizando el comando de palabra clave (MassCal) en la secuencia.

RESULTADOS Y COMENTARIOS

En la Figura 1 se muestra el cromatograma de iones totales obtenido para el análisis de la disolución madre de calibración diluida (10 ppm). Teniendo en cuenta el volumen de inyección (0,2 µl) y la relación de split (1/50), la cantidad inyectada corresponde a 40 pg por compuesto en la columna. Siete compuestos se detectaron con facilidad. Sin embargo, los compuestos 2, 3 y 4 quedaron enmascarados por el pico del disolvente heptano. Para los compuestos detectados, se obtuvieron espectros de masa exacta y se compararon con la librería de patrones del NIST. Los cloroalcanos del cloropentano al clorononano tienen en común el ión a m/z 91,031.

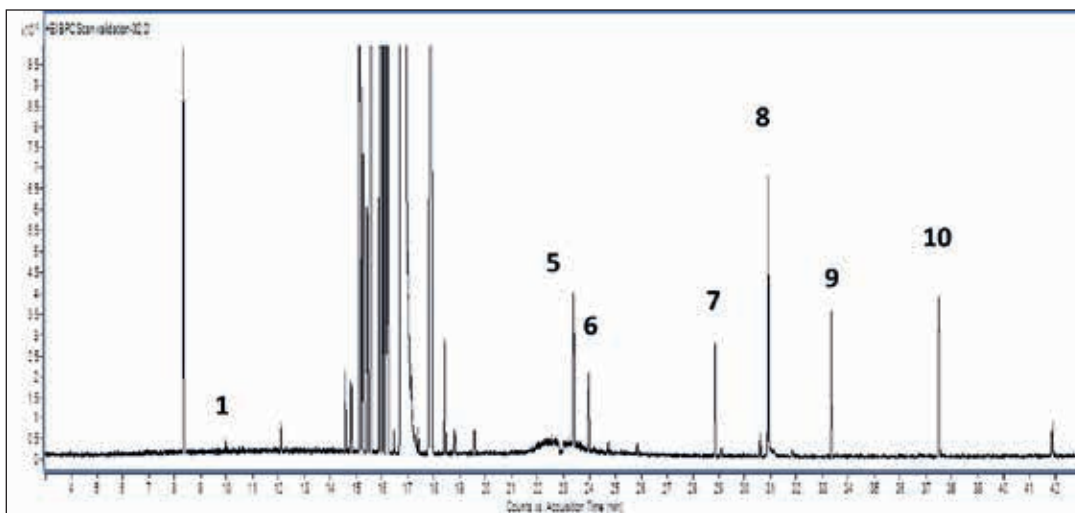


Fig. 1: Cromatograma de picos base del análisis de una solución de prueba que contenía hidrocarburos clorados en heptano (concentración de 10 ng/µl, 40 pg en columna)

Utilizando la opción del generador de fórmulas, este fragmento iónico se identificó correctamente como $[C_4H_8Cl]^+$, según se ilustra en el espectro de masas de alta resolución de cloroheptano (compuesto 7) en la Figura 2. Se detectó el pico del isótopo con cloro a una m/z de 93,028. Para estos iones, el error de masa observado resultó inferior a 4 ppm.

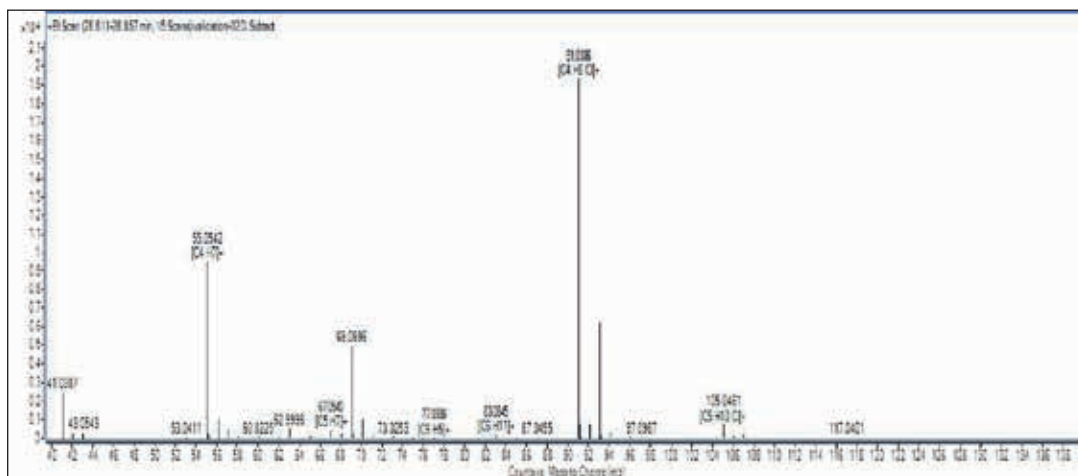


Fig. 2: Espectro de masa exacta de alta resolución del pico 7 (1-cloroheptano)

Utilizando los cromatogramas de iones extraídos en masa exacta se puede obtener una selectividad muy elevada. Esto se ilustra en la Figura 3. En la Figura 3A, se comparan los cromatogramas de iones totales para una muestra de reformados (superior) y para la misma muestra con reformados a la que se ha añadido 1 ppm de cloroalcanos (inferior). Estos perfiles muestran la elevada complejidad de la muestra de reformados, que contiene principalmente hidrocarburos aromáticos (tolueno, xilenos, bencenos C3, C4 y C5) y parafinas. Si los cromatogramas de iones se extraen utilizando un intervalo de $\pm 0,5$ amu, como se hace en los instrumentos de baja resolución tales como uno de cuadrupolo simple o de triple cuadrupolo, los cloroalcanos no se pueden detectar selectivamente en la muestra marcada.

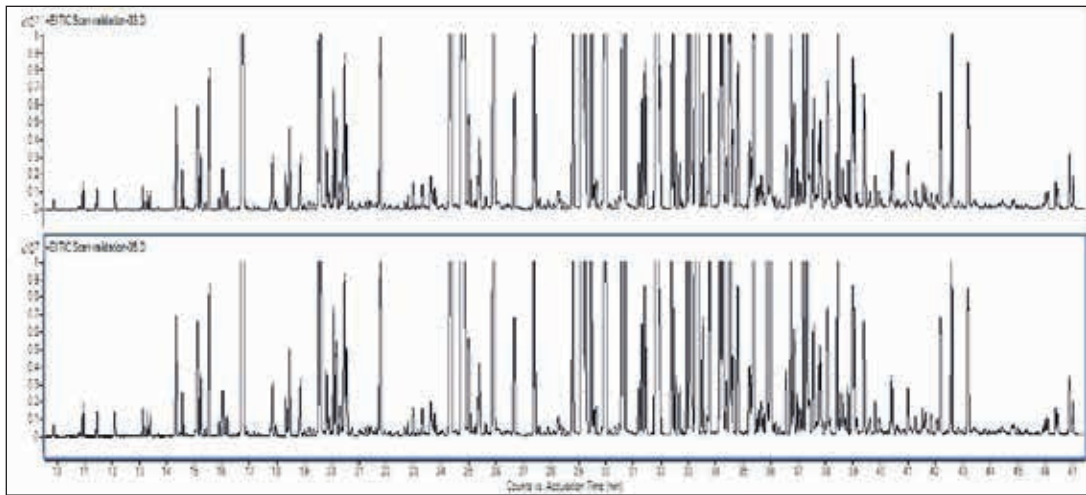


Fig. 3A: Comparación de cromatogramas de iones totales obtenidos para la muestra de reformados (superior) y para una muestra de reformados a la que se ha añadido 1 ppm de hidrocarburos clorados (inferior)

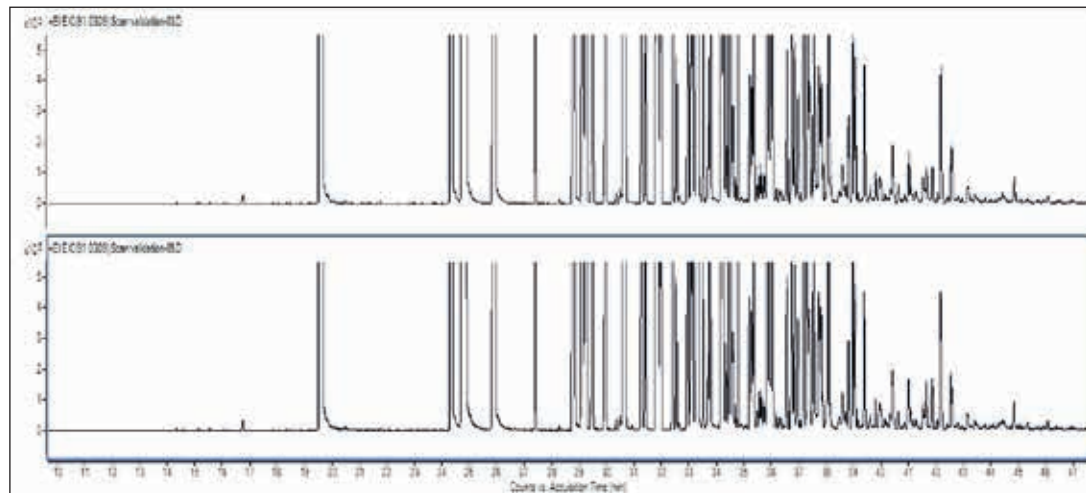


Fig. 3B: Comparación de cromatogramas de iones extraídos obtenidos para la muestra de reformados (superior) y para una muestra de reformados a la que se ha añadido 1 ppm de hidrocarburos clorados (inferior). Cromatogramas de iones extraídos realizados con resolución de masas unidad (91,0309 +/- 0,5 amu)

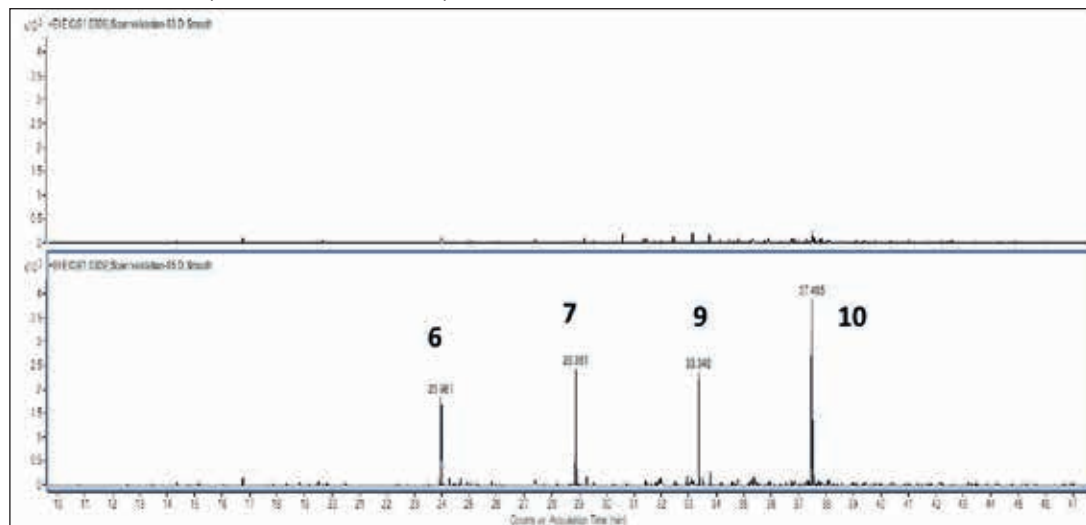


Fig. 3C: Comparación de cromatogramas de iones extraídos obtenidos para la muestra de reformados (superior) y para una muestra de reformados a la que se ha añadido 1 ppm de hidrocarburos clorados (inferior). Cromatogramas de iones extraídos realizados con resolución de masas unidad (91,0309 +/- 20 ppm)

Esto se ilustra en la Figura 3B, que muestra los cromatogramas de iones extraídos a una m/z de 91,0309 \pm 0,5 amu. No se observan diferencias entre la muestra (superior) y la muestra marcada (inferior). Los principales picos detectados en estos cromatogramas de iones extraídos son los hidrocarburos aromáticos que proporcionan el conocido ión tropilio a una m/z de 91 en sus espectros de masas. Este fragmento corresponde a $[C_7H_7]^+$ y su masa exacta es de 91,0542. Los 4 primeros picos corresponden a tolueno (19,5 min), etilbenceno, m- y p-xileno y o-xileno (24 - 26 min). Todos estos compuestos tienen el ión tropilio como el más abundante en sus espectros de masas y la MS de baja resolución es incapaz de diferenciar el ión tropilio del ión $[C_4H_8Cl]^+$. Si los iones se extraen con una exactitud de masa de \pm 20 ppm, los compuestos diana se pueden detectar selectivamente, como se ilustra en la Figura 3C. En la muestra sin marcar no se detectaron cloroalcanos (cromatograma superior), mientras que en la muestra marcada se detectaron los compuestos 6, 7, 9 y 10.

En la Figura 4 se comparan las señales de los cromatogramas de iones extraídos en masa exacta para un patrón (10 ppm de compuestos en heptano, correspondientes a 40 pg en columna) y para una muestra de matriz marcada (10 ppm de compuestos en la matriz). Las áreas de los picos son bastante similares, lo que indica que no se produce quenching ni supresión iónica en la matriz. Solamente se observan ligeras diferencias en el tiempo de retención y en la anchura de pico, provocadas por los efectos de la matriz sobre la cromatografía (efectos del disolvente).

Mediante este método se detectaron todos los compuestos clorados en la matriz con niveles de bajas ppm o incluso inferiores a 1 ppm (niveles de bajas ppb en columna). Para aprovechar al máximo la selectividad, todos los iones elegidos para la extracción para los cromatogramas de iones extraídos contenían cloro (véase la Tabla 2). Aunque en algunos casos los iones que contenían cloro presentaban una abundancia relativamente baja en un espectro de compuestos, ello permitió una detección eficiente de los compuestos en la matriz tan compleja. Esto se ilustra en la Figura 5 para el clorobenceno utilizando el ión que aparece en 112,007 y en la Figura 6 para el cloruro de bencilo utilizando el ión a una m/z de 126,023. Los cromatogramas de iones se extrajeron en un intervalo de m/z de \pm 20 ppm. En estas figuras se muestran los espectros de masas de alta resolución; la exactitud de masa se calculó utilizando la opción de generación de fórmulas. El clorobenceno mostró un error de masa de -3,03 ppm y el cloruro de bencilo, de -3,17 ppm. Debe destacarse que estos errores de masa se obtuvieron en la matriz compleja del reformado.

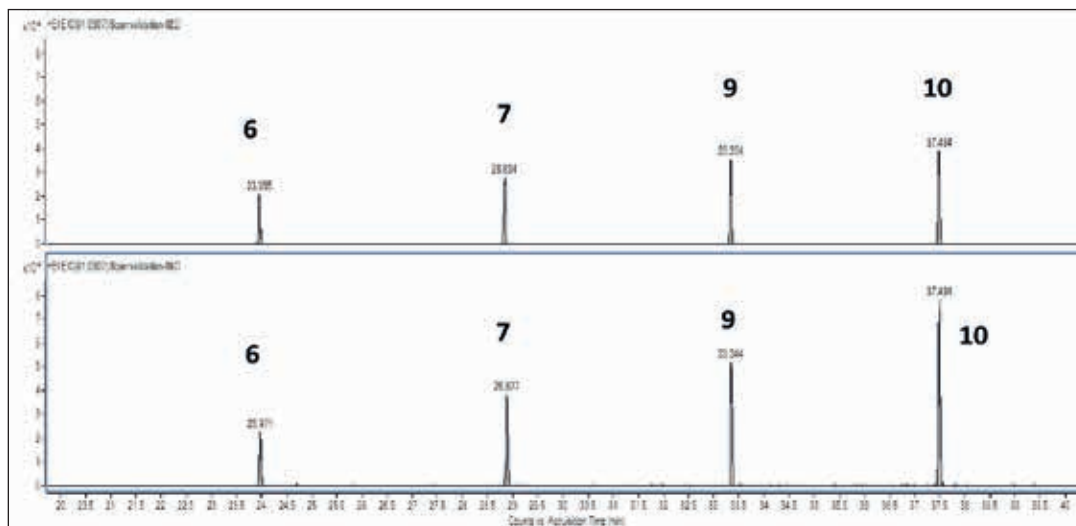


Fig. 4: Comparación de cromatogramas de iones extraídos obtenidos para una solución de patrones de 10 ppm (superior) y para una muestra de reformados a la que se han añadido 10 ppm de hidrocarburos clorados (inferior). Cromatogramas de iones extraídos realizados con resolución de masas unidad (91,0309 \pm 20 ppm)

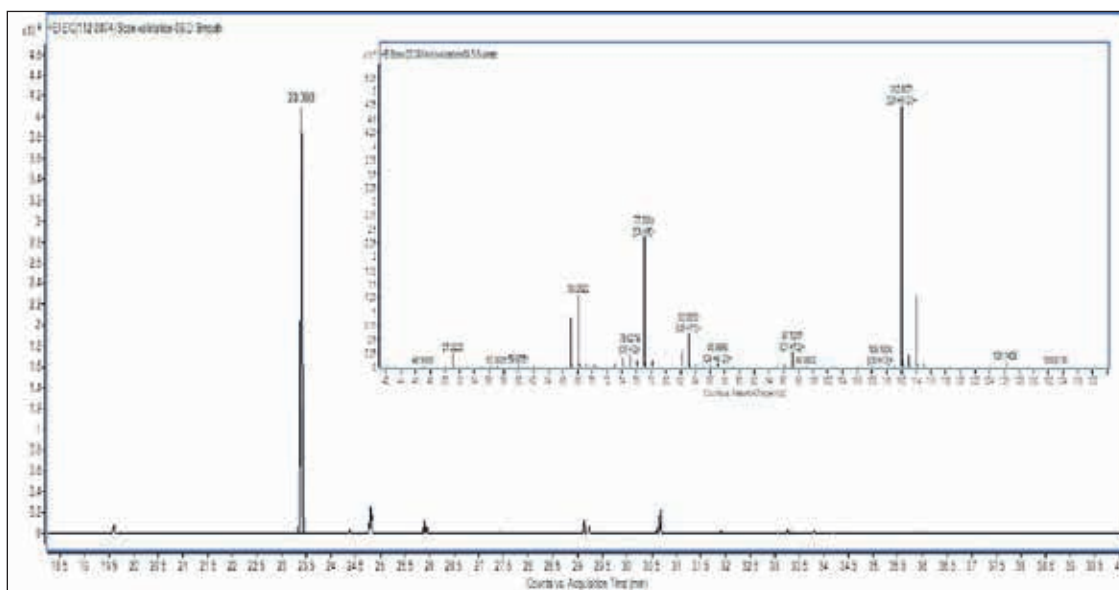
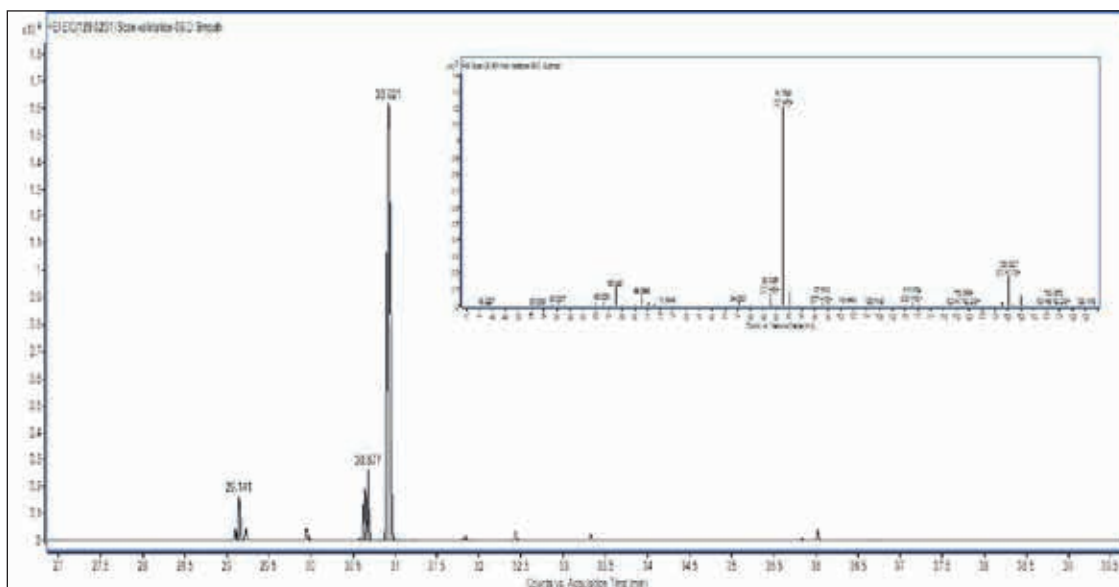


Fig. 5: Detección de clorobenceno en reformados (marcados con 10 ppm) - cromatogramas de iones extraídos a 112,0074 +/- 20 ppm. El espectro de masas se proporciona en el encarte



PROPIEDADES	MÉTODOS	VALORES
Densidad (g/cm ³)	NF EN ISO 12185	0,8316
Intervalo de ebullición (°C)	ASTM D2887	82-197
RON	IFPEN 9302	101
Parafinas (% peso)		5,0
Isoparafinas (% peso)		14,7
Naftenos (% peso)		1,1
Aromáticos (% peso)		78,4
Olefinas (% peso)		0,8
Cloro (mg/kg)	NF EN 14077	< 2

Tabla 1

PICO	TR (MIN)	SOLUTO	FÓRMULA	PM	MASA EXACTA	FRAGMENTO
1	9,949	2-cloro-2-metilpropano	C ₄ H ₉ Cl	92	77,0158	C ₃ H ₆ Cl
2	16,463	1-cloro-2-metilbutano	C ₅ H ₁₁ Cl	106	62,9996	C ₂ H ₄ Cl
3	16,747	2-cloropentano	C ₅ H ₁₁ Cl	106	62,9996	C ₂ H ₄ Cl
4	18,784	1-cloropentano	C ₅ H ₁₁ Cl	106	62,9996	C ₂ H ₄ Cl
5	23,390	clorobenceno	C ₆ H ₅ Cl	112	112,0074	C ₆ H ₅ Cl
6	23,955	1-clorohexano	C ₆ H ₁₃ Cl	120	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
7	28,834	1-cloroheptano	C ₇ H ₁₅ Cl	134	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
8	30,921	cloruro de bencilo	C ₇ H ₇ Cl	126	126,0231	C ₇ H ₇ Cl
9	33,334	1-clorooctano	C ₈ H ₁₇ Cl	148	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
10	37,484	1-clorononano	C ₉ H ₁₉ Cl	162	91,0309	C ₄ H ₈ Cl

Tabla 2

CONCLUSIÓN

Los hidrocarburos clorados en concentraciones inferiores a 1 ppm pueden analizarse en muestras de reformados utilizando el análisis MS de alta resolución en GC/Q-TOF. La alta selectividad ofrecida por la extracción de iones de masa exacta permite la detección y cuantificación de los compuestos diana en esta matriz extremadamente compleja. La sensibilidad es superior a 2 pg en columna, lo que corresponde a 0,5 ppm (mg/kg) en la matriz de reformados.

REFERENCIAS

- [1] O.K. Karan, M.A. Ay, K. Karhaman, A. Selmen, "Combating green oil formation in a CCR reformer", PTQ 2013, Q3, 29.
- [2] B. Didillon, J. Cosyns, C. Cameron, D. Uzio, P. Sarrazin, J.P. Boitiaux, "Industrial evaluation of selective hydrogenation catalyst poisoning", Stud. Surf. Sci. Catal., 1997, 111, 447.
- [3] J. Cosyns, O. Ducreux, Q. Debuisschert, and F. Lepeltier, Removal of chlorinated compounds in hydrocarbon cuts, (6-6-2012)
- [4] A. Doyle, A. Saavedra, M.L.B. Tristão, L.A.N. Mendes, R.Q. Aucélio, "Spectrometric methods for the determination of chlorine in crude oil and petroleum derivatives — A review", Spectrochim. Acta B, 2013, 86, 102.
- [5] ASTM D6443, Standard Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure) (2004).
- [6] F.G. Antes, M.F.P. dos Santos, R.C.L. Guimarães, J.N.G. Paniz, E.M.M. Flores, V.L. Dressler, "Heavy crude oil sample preparation by pyrohydrolysis for further chlorine determination", Anal. Methods, 2011, 3, 288.
- [7] ASTM D4929, Standard Test Methods for Determination of Organic Chloride Content in Crude Oil (2007).
- [8] A. Schwarz, K.G. Heumann, "Two-dimensional on-line detection of brominated and iodinated volatile organic compounds by ECD and ICP-MS after GC separation", Anal. Bioanálisis Chem., 2002, 374, 212.
- [9] S. Pedersen-Bjergaard, S.I. Semb, J. Vedde, E.M. Brevik, T. Greibrokk, "Comparison of GC-ECD, GC-MS and GC-AED for the determination of polychlorinated biphenyls in highly contaminated marine sediments", Chromatographia, 1996, 43, 44.
- [10] C. Brede, S. Pedersen-Bjergaard, "State-of-the art of selective detection and identification of I-, Br-, Chlorine-, and F-containing compounds in gas chromatography and liquid chromatography", J. Chromatogr. A, 2004, 1050, 45.
- [11] G.R. Peters, D. Beauchemin, "Versatile interface for gas chromatographic detection or solution nebulization analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry: preliminary results", J. Anal. At. Spectrom., 1992, 7, 965.
- [12] F. Chainet, C.P. Lienemann, J. Ponthus, M. Courtiade, O.F.X. Donard, "Development of heart-cutting multidimensional gas chromatography coupled to time of flight mass spectrometry for silicon speciation at trace levels in gasoline samples", J. Chromatogr. A, 2012, 1264, 80.
- [13] N.S. Chary, S. Herrera, M.J. Gómez, A.R. Fernández-Alba, "Parts per trillion level determination of endocrine-disrupting chlorinated compounds in river water and wastewater effluent by stir-bar-sorptive extraction followed by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry", Anal. Bioanálisis Chem., 2012, 404, 1993.



Soluciones para sus análisis

Programas de mercados y aplicaciones

www.solutions-to-win.com

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

Los productos Agilent están destinados solamente a la investigación.
Prohibido su uso en procedimientos diagnósticos.
La información, las descripciones y las especificaciones incluidas en esta publicación están sujetas a cambio sin previo aviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2015
Publicado en EE. UU. 26 de marzo de 2015
5991-5684ES