

ANALYSE CHIMIE ET ÉNERGIE

SPÉCIATION D'HYDROCARBURES CHLORÉS DANS LE REFORMAT À L'AIDE DU GC/Q-TOF AGILENT 7200



Solutions pour votre laboratoire d'analyse
Marchés et programmes d'application

Auteurs

Frank David, Bart Tienpont et Pat Sandra

Research Institute for Chromatography,
Courtrai, Belgique

Fabien Chainet, Michel Thomas et Eric Lemaire

IFP Energies Nouvelles, Solaize, France

Sofia Nieto

Agilent Technologies, Santa Clara, USA



RÉSUMÉ

La présence de chlore dans les produits pétroliers peut endommager les équipements et se révéler néfaste pour les processus de raffinage. En plus de la détermination du chlore total, des techniques de couplage sont nécessaires afin d'identifier et de quantifier les différentes espèces chlorées. La spéciation d'hydrocarbures chlorés dans le reformat a été réalisée en utilisant le spectromètre de masse à haute résolution GC/Q-TOF Agilent 7200. L'utilisation de chromatogrammes d'ions extraits à la masse exacte a permis d'obtenir une sélectivité ainsi qu'une sensibilité excellentes, permettant la détection et la quantification d'hydrocarbures chlorés dans une matrice très complexe de reformat. Ces composés ont été déterminés à des concentrations inférieures à 2 pg sur colonne, correspondant à 0,5 ppm (mg/kg) dans la matrice de reformat.

INTRODUCTION

La présence de chlore dans l'industrie du pétrole revêt une importance considérable car il existe un risque de formation de chlorure d'hydrogène dans des flux liquides ou gazeux [1]. Ce gaz contenant du chlorure peut désactiver les catalyseurs en aval et causer des réactions non désirées. Le chlore est un poison récupéré sur les catalyseurs Pd/Al₂O₃ durant l'hydrogénation sélective [2]. La présence d'HCl dans une matrice d'hydrocarbures entraîne la formation d'hydrocarbures chlorés et peut aussi être le point de départ de la polymérisation des oléfines pour produire des huiles « vertes », contenant principalement des hydrocarbures C6-C18 [3]. Même si la concentration en HCl est assez faible, elle peut toujours interférer avec les processus opératoires qui utilisent de l'hydrogène et causer des problèmes de corrosion sur des équipements de type tuyaux, vannes et compresseurs.

Par ailleurs, le HCl est considéré comme un matériel dangereux et doit être éliminé afin d'éviter sa libération dans l'environnement [1]. Une étude bibliographique sur la détermination du chlore total a récemment été publiée par Doyle et al. [4]. Le chlore peut être mesuré en utilisant la fluorescence aux rayons X (XRF) avec une limite de quantification (LOQ) de 4 mg/kg pour les produits pétroliers et leurs dérivés [5], par ICP-OES [4] et également par ICP/MS [6]. Les méthodes micro-coulométriques constituent actuellement les techniques les plus largement utilisées pour la détermination du chlore total, en utilisant les méthodes de test normalisées ASTM D4929 [7] ou NF EN 14077, avec un LOQ d'environ 1 mg/kg (ppm).



Cependant, ces méthodes déterminent la concentration de chlore total mais n'identifient pas les composés organochlorés spécifiques. Dans l'industrie du pétrole, la spéciation du chlore est nécessaire car ces composés doivent être identifiés et quantifiés, afin de développer des systèmes destinés à les piéger. À notre connaissance, il n'existe pas, dans la littérature, de méthodes de spéciation pour le chlore contenu dans les produits pétroliers.

En général, les composés organiques chlorés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse (GC) et chromatographie en phase liquide (LC) couplée à la spectrométrie de masse ou aux détecteurs spécifiques comme le détecteur à capture d'électron (ECD), le détecteur à émission atomique (AED) et l'ICP-spectrométrie de masse (ICP/MS). La GC-ECD manque de spécificité et la réponse du détecteur ECD dépend fortement de la molécule organique [8, 9]. Le chlorobenzène, par exemple, donne un signal très faible par ECD. La GC-AED peut aussi être utilisée, mais la détection de chlore n'est pas très sensible et la coélution des hydrocarbures à des niveaux très élevés (3-4 ordres de grandeur supérieurs comparé à celle des composés chlorés) dépasse la sélectivité du détecteur [10]. Malgré les interférences spectrales à m/z 35 et le faible potentiel d'ionisation pour le chlore, la GC-ICP/MS peut être mise en oeuvre, comme indiqué par Peters et al. [11], pour la détection de trois composés (dichlorométhane, trichloroéthane et trichloroéthylène) dans le pentane avec des LOD d'environ 2 mg/L. Cependant, les configurations GC-ICP/MS sont assez rares.

Du fait de la complexité des échantillons de reformat, contenant environ 250 espèces d'hydrocarbures, et la concentration en chlore à un niveau faible (ou sous-) ppm, des techniques sélectives et sensibles doivent être utilisées. L'analyse spécifique de composé peut être effectuée à l'aide de la GC bidimensionnelle (isolement de pic) [12] ou de la GC-MS/MS en mode « multiple reaction monitoring » (MRM) [13]. Cependant, ces techniques ne peuvent être appliquées qu'à des composés cibles sélectionnés, disponibles comme standards commerciaux et pour lesquels le temps de rétention et le spectre de masse (transitions MRM) peuvent être déterminés expérimentalement. Dans le domaine de la spéciation des organochlorés, l'existence d'une méthode de criblage (analyse non ciblée) permettant la détection et la quantification des hydrocarbures chlorés (alcanes et composés aromatiques) dans l'essence, naphta ou échantillons de reformat à des niveaux de l'ordre du ppm, offrirait à l'industrie pétrochimique des possibilités intéressantes.

L'utilisation du spectromètre de masse à haute résolution GC/Q-TOF Agilent 7200 pour l'analyse des hydrocarbures chlorés dans les reformats est décrite dans cette note d'application. L'extraction d'ion aux masses exactes est utilisée pour la détection et la quantification des composés cibles.

DONNÉES EXPÉRIMENTALES

Échantillons : Un échantillon de reformat d'IFP Energies Nouvelles (Solaize, France) a été utilisé comme matrice de test. Les propriétés de base de ce reformat sont énumérées dans le tableau 1. Une solution mère de 10 hydrocarbures chlorés a été préparée dans de l'heptane à une concentration de 100 mg/kg (ppm). Les composés de référence sont fournis dans le tableau 2. Une solution mère diluée a également été préparée dans de l'heptane à 10 ppm. Des solutions de matrices dopées à des concentrations comprises entre 0,5 et 20 ppm (par composé chloré) ont été préparées en dopant la matrice test de reformat avec la solution mère.

Instrument GC/Q-TOF :

Des analyses ont été réalisées sur un GC Agilent 7890B équipé d'un injecteur split/splitless. L'injection a été réalisée en utilisant un injecteur automatique d'échantillons liquides Agilent 7693. La GC a été couplée à un spectromètre de masse Q-TOF Agilent 7200.

Conditions analytiques :

0,2 µL d'échantillon ont été injectés en mode « split » (1/50) à 250 °C. La séparation a été réalisée sur une colonne 100 m x 0,25 mm d.i. x 0,5 µm HP-PONA (19091Z-530). Le gaz vecteur était de l'hélium à 1,5 mL/min à débit constant. Le four a été programmé de 35 °C (5 min) à 4 °C/min jusqu'à 250 °C (10 min). La ligne de transfert a été chauffée à 280 °C.

Le Q-TOF 7200 a fonctionné en mode MS en utilisant l'ionisation à impact électronique (EI). La température de la source était de 230 °C. Le taux de balayage était de 5 Hz en mode HR (haute résolution) et la gamme de masse était de 50 à 300 unités de masse atomique. Aucun référencement de masse interne n'a été utilisé, mais l'instrument a été étalonné en termes de masse avant chaque analyse en utilisant la commande par mot clé (MassCal) dans la séquence.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Le chromatogramme d'ions totaux obtenu pour l'analyse de la solution mère d'étalonnage diluée (10 ppm) est illustré dans la Figure 1. En tenant compte du volume d'injection (0,2 µL) et du rapport de division (1/50), la quantité injectée correspond à 40 pg par composé sur la colonne. Sept composés ont facilement été détectés. Cependant, les composés 2, 3 et 4 ont été masqués par le pic de solvant d'heptane. Pour les composés détectés, des spectres de masse précise ont été obtenus et recherchés dans la bibliothèque standard NIST. Les chloroalcanes, du chloropentane au chlorononane, ont tous en commun l'ion à m/z 91,031.

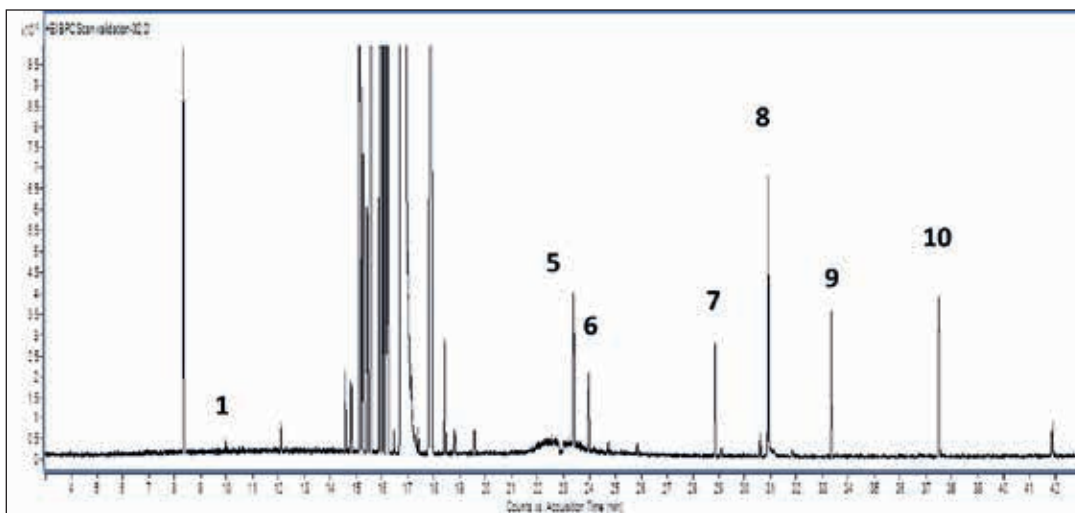
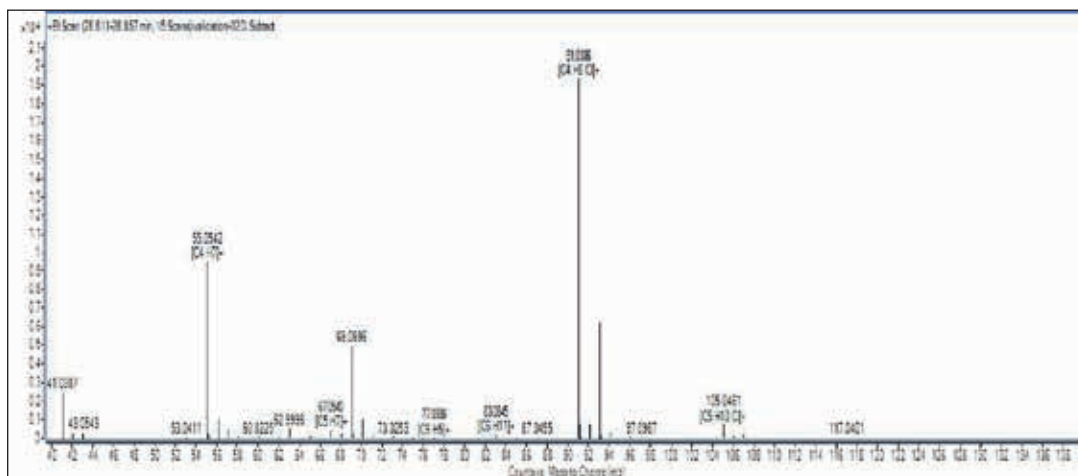


Fig 1 : Chromatogramme de pic principal de l'analyse d'une solution test contenant des hydrocarbures chlorés dans de l'heptane (concentration de 10 ng/µL, 40 pg sur la colonne)

En utilisant l'option de générateur de formule, l'ion fragment a été correctement identifié comme étant $[C_4H_8Cl]^+$, comme illustré par le spectre de masse à haute résolution du chloroheptane (composé 7) dans la Figure 2. Le pic d'isotope du chlore est détecté à m/z 93,028. Pour ces ions, l'erreur de masse a été identifiée comme étant inférieure à 4 ppm.



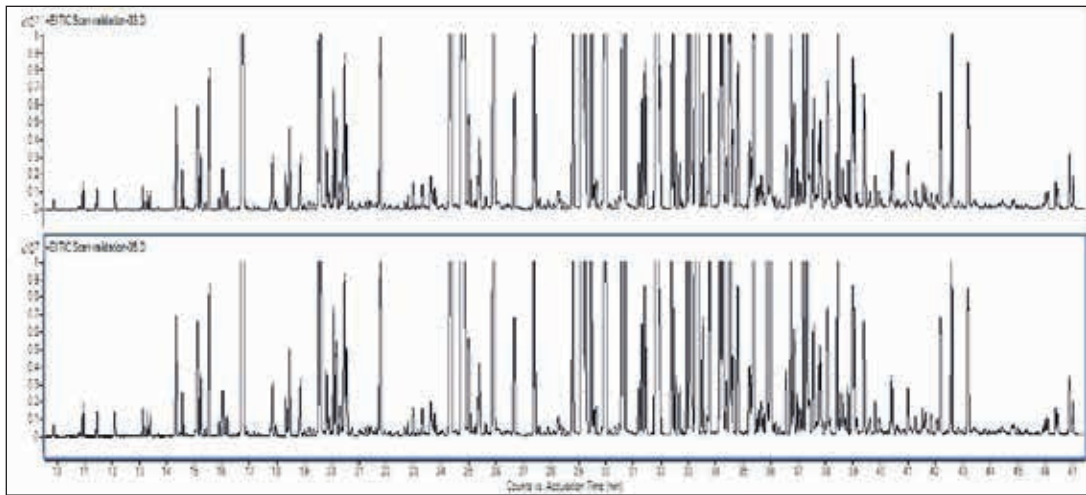


Fig. 3A : Comparaison des chromatogrammes d'ions totaux obtenus pour l'échantillon de reformat (haut) et l'échantillon de reformat dopé avec 1 ppm d'hydrocarbures chlorés (bas)

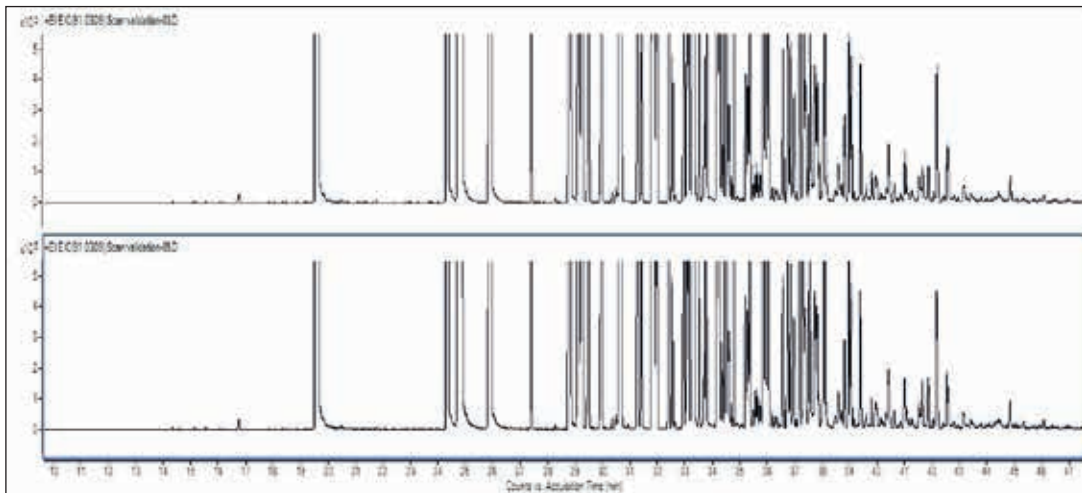


Fig. 3B : Comparaison des chromatogrammes d'ions extraits obtenus pour l'échantillon de reformat (haut) et l'échantillon de reformat dopé avec 1 ppm d'hydrocarbures chlorés (bas). Chromatogramme d'ions extraits réalisé à une résolution unitaire (91,0309 +/- 0,5 unité de masse atomique)

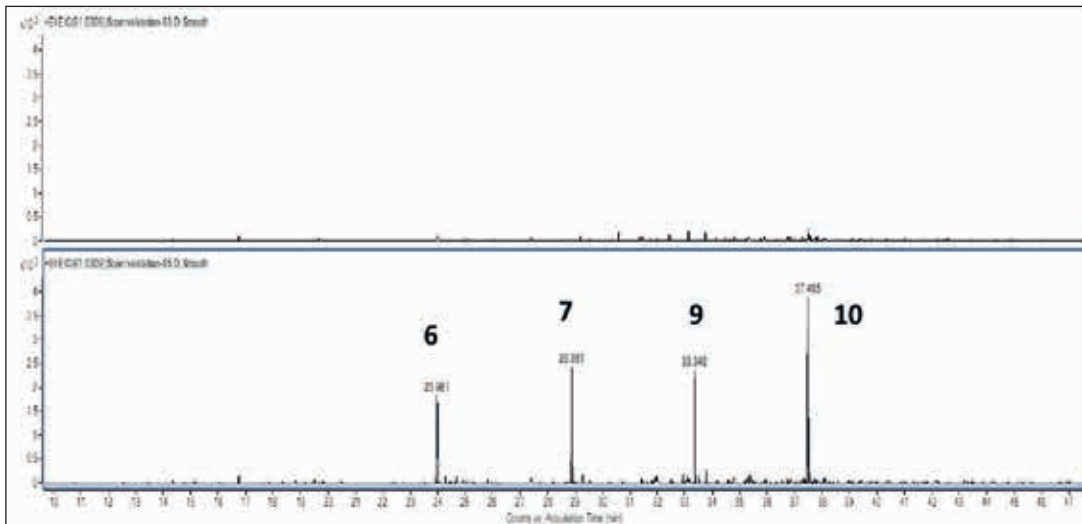


Fig. 3C : Comparaison des chromatogrammes d'ions extraits obtenus pour l'échantillon de reformat (haut) et l'échantillon de reformat dopé avec 1 ppm d'hydrocarbures chlorés (bas). Chromatogramme d'ions extraits réalisé à haute résolution (91,0309 +/- 20 ppm)

Ceci est illustré dans la Figure 3B, montrant le chromatogramme d'ions extraits à m/z 91,0309 \pm 0,5 unité de masse atomique. Aucune différence n'est observée entre l'échantillon (haut) et l'échantillon dopé (bas). Les principaux pics détectés dans ces chromatogrammes d'ions extraits sont les hydrocarbures aromatiques qui donnent l'ion tropylium bien connu à m/z 91 dans leurs spectres de masse. Ce fragment correspond à $[C_7H_7]^+$ de masse exacte 91,0542. Les 4 premiers pics correspondent au toluène (19,5 min), à l'éthylbenzène, au m- et p- xylène et au o-xylène (24 - 26 min). Ces composés ont tous l'ion tropylium comme ion le plus abondant dans leurs spectres de masse et l'analyse à faible résolution est incapable de différencier l'ion tropylium de l'ion $[C_4H_8Cl]^+$. Si les ions sont extraits avec une précision en masse de \pm 20 ppm, les composés cibles peuvent être sélectivement détectés, comme l'illustre la Figure 3C. Aucun chloroalcane n'a été détecté dans l'échantillon non dopé (chromatogramme du haut), tandis que les composés 6, 7, 9 et 10 ont été détectés dans l'échantillon dopé.

Les signaux correspondants aux chromatogrammes d'ions extraits à la masse exacte pour un échantillon de matrice standard (10 ppm de composés dans l'heptane, correspondant à 40 pg sur la colonne) ainsi que pour un échantillon de matrice dopé (10 ppm de composés dans la matrice) sont comparés dans la Figure 4. Les aires de pic sont relativement similaires, indiquant que la matrice n'engendre aucune extinction ou suppression d'ions. Seules de petites différences de temps de rétention et de largeur de pic sont mises en évidence, causées par les effets-matrice sur la chromatographie (effets de solvant).

Tous les composés chlorés ont été détectés à des niveaux de quelques ppm, voire des niveaux sub-ppm dans la matrice (quelques ppb dans la colonne). Afin d'exploiter la sélectivité au maximum, les ions choisis pour les chromatogrammes d'ions extraits contenaient tous du chlore (voir Tableau 2). Bien que les ions contenant du chlore étaient en très faibles quantités dans certains cas, cette approche a permis la détection des composés dans la matrice très complexe. Ceci est illustré sur la Figure 5 pour le chlorobenzène, où l'ion à 112,007 est utilisé ainsi que sur la Figure 6 pour l'ion benzylchloride, où l'ion à m/z 126,023 est utilisé. Les chromatogrammes d'ions ont été extraits à une fenêtre de \pm 20 ppm m/z . Les spectres de masse en haute résolution sont représentés dans ces figures et la précision en masse a été calculée en utilisant l'option de génération de formule. Le chlorobenzène présente une erreur de masse de -3,03 ppm et le benzylchloride une erreur de masse de -3,17 ppm. Il faut souligner le fait que ces erreurs de masse ont été obtenues dans la matrice complexe de reformat.

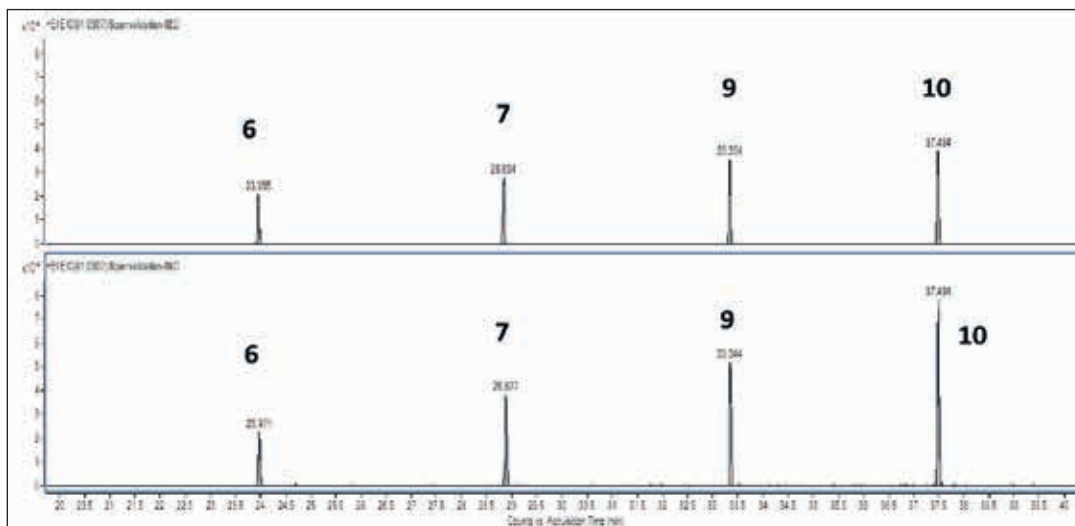


Fig. 4 : Comparaison des chromatogrammes d'ions extraits obtenus pour une solution standard de 10 ppm (haut) ainsi que pour l'échantillon de reformat dopé à un niveau de 10 ppm avec des hydrocarbures chlorés (bas). Chromatogramme d'ions extraits réalisé à haute résolution (91,0309 \pm 20 ppm)

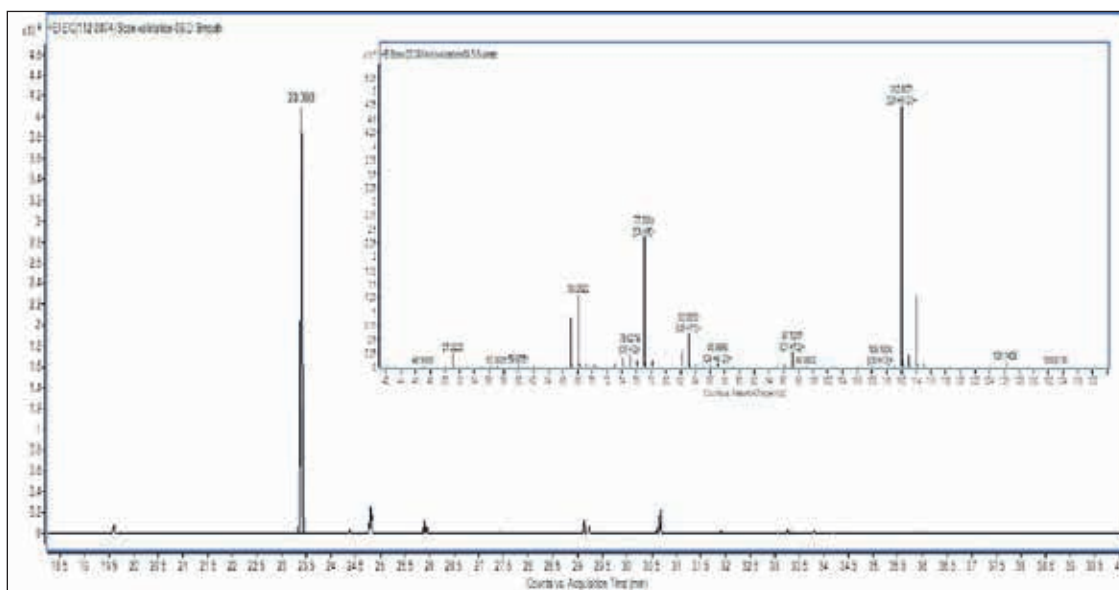


Fig. 5 : Détection de chlorobenzène dans le reformat (dopé à un niveau de 10 ppm) - chromatogramme d'ions sélectionnés @112,0074 +/- 20 ppm. Le spectre de masse est donné dans l'encart

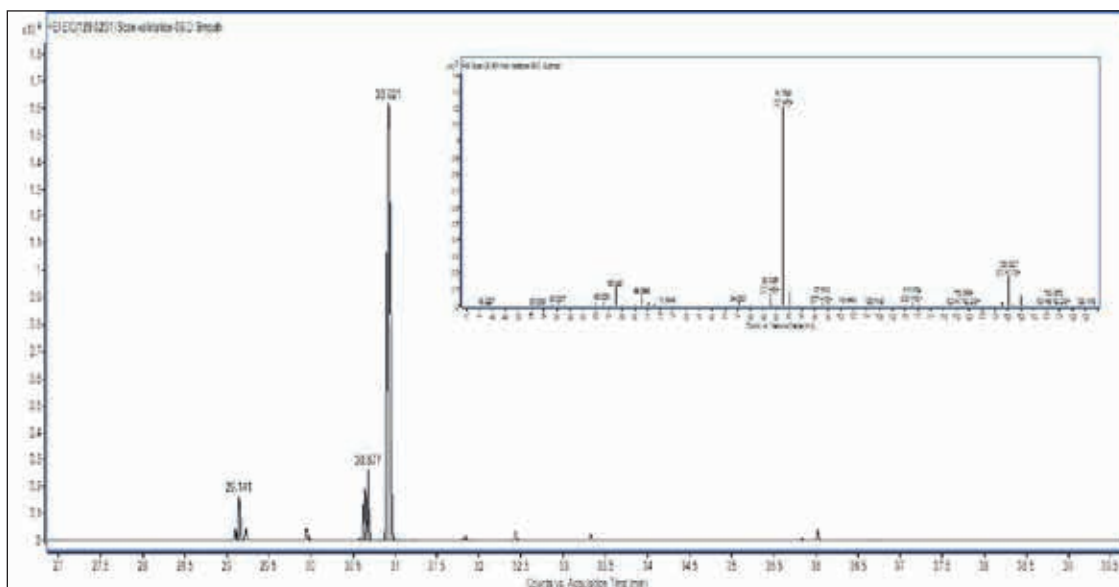


Fig. 6 : Détection de benzylchloride dans le reformat (dopé à un niveau de 10 ppm) - chromatogramme d'ions sélectionnés @126,0231 +/- 20 ppm. Le spectre de masse est donné dans l'encart

PROPRIÉTÉS	MÉTHODES	VALEURS
Densité (g/cm ³)	NF EN ISO 12185	0,8316
Plage d'ébullition (°C)	ASTM D2887	82-197
RON	IFPEN 9302	101
Paraffines (%poids)		5,0
Isoparaffines (%poids)		14,7
Naphtalènes (%poids)		1,1
Aromatiques (%poids)		78,4
Oléfines (%poids)		0,8
Chlore (mg/kg)	NF EN 14077	< 2

Tableau 1

PIC	TR (MIN)	SOLUTÉ	FORMULE	MM	MASSE EXACTE	FRAGMENT
1	9,949	2-chloro-2-méthylpropane	C ₄ H ₉ Cl	92	77,0158	C ₃ H ₆ Cl
2	16,463	1-chloro-2-méthylbutane	C ₅ H ₁₁ Cl	106	62,9996	C ₂ H ₄ Cl
3	16,747	2-chloro-pentane	C ₅ H ₁₁ Cl	106	62,9996	C ₂ H ₄ Cl
4	18,784	1-chloropentane	C ₅ H ₁₁ Cl	106	62,9996	C ₂ H ₄ Cl
5	23,390	chlorobenzène	C ₆ H ₅ Cl	112	112,0074	C ₆ H ₅ Cl
6	23,955	1-chlorohexane	C ₆ H ₁₃ Cl	120	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
7	28,834	1-chloroheptane	C ₇ H ₁₅ Cl	134	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
8	30,921	benzylchloride	C ₇ H ₇ Cl	126	126,0231	C ₇ H ₇ Cl
9	33,334	1-chlorooctane	C ₈ H ₁₇ Cl	148	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
10	37,484	1-chlorononane	C ₉ H ₁₉ Cl	162	91,0309	C ₄ H ₈ Cl

Tableau 2

CONCLUSION

Les hydrocarbures chlorés à un niveau sous-ppm peuvent être analysés dans des échantillons de reformat en utilisant l'analyse MS à haute résolution GC/Q-TOF. La haute sélectivité offerte par l'extraction d'ion de masse exacte permet la détection et la quantification des composés cibles dans cette matrice extrêmement complexe. La sensibilité est supérieure à 2 pg sur la colonne, correspondant à 0,5 ppm (mg/kg) dans la matrice de reformat.

RÉFÉRENCES

- [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, et 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. Bioanal. 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. Bioanal. Chem.*, 2012, 404, 1993.



Solutions pour votre laboratoire d'analyse

Marchés et programmes d'application

www.solutions-to-win.com

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

Les produits Agilent sont réservés à la recherche.
Ne pas utiliser dans les procédures de diagnostic.
Les informations, descriptions et spécifications dans cette publication peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2015
Publié aux États-Unis, le 26 mars 2015
5991-5684FR