

ANALISI NEL SETTORE ENERGETICO E CHIMICO

SPECIAZIONE DI IDROCARBURI CLORURATI IN PRODOTTI DI REFORMING CON IL SISTEMA GC/Q-TOF AGILENT 7200



Soluzioni per le tue analisi chimiche
Programmi per settore e per applicazioni

Autori

Frank David, Bart Tienpont e Pat Sandra

Research Institute for Chromatography,
Kortrijk, Belgio

*Fabien Chainet, Michel Thomas e Eric
Lemaire*

IFP Energies Nouvelles, Solaize, Francia

Sofia Nieto

Agilent Technologies, Santa Clara, USA

ABSTRACT

La presenza di cloro nei prodotti petroliferi può essere dannosa per le apparecchiature e per i processi di raffinazione. Oltre alla determinazione del cloro totale, sono necessarie tecniche accoppiate per identificare e quantificare le diverse specie clorurate. La speciazione degli idrocarburi clorurati nei prodotti di reforming è stata effettuata con lo spettrometro di massa ad alta risoluzione GC/Q-TOF Agilent 7200. Usando cromatogrammi degli ioni estratti in massa accurata, è stata ottenuta una selettività e sensibilità eccellente, che ha permesso la rivelazione e la quantificazione di idrocarburi clorurati nella matrice estremamente complessa dei prodotti di reforming. Questi composti sono stati determinati a concentrazioni inferiori a 2 pg in colonna, che corrispondono a 0,5 ppm (mg/kg) nella matrice costituita da prodotti di reforming.

INTRODUZIONE

La presenza di cloro nell'industria petrolifera è di notevole importanza a causa della potenziale formazione di acido cloridrico nei flussi di liquidi o gas [1]. I gas contenenti cloruri possono disattivare i catalizzatori a valle e causare reazioni indesiderate. Il cloro è un veleno recuperato sui catalizzatori a base di Pd/Al₂O₃ durante l'idrogenazione selettiva [2]. La presenza di HCl in una matrice di idrocarburi porta alla formazione di idrocarburi clorurati e può anche promuovere la polimerizzazione delle olefine producendo oli "verdi", che contengono principalmente idrocarburi C6-C18 [3]. Anche se la concentrazione di HCl è relativamente bassa, può comunque interferire con le procedure operative che usano idrogeno e può anche causare problemi di corrosione in apparecchiature come tubi, valvole e compressori.



Inoltre, l'HCl è considerato un materiale pericoloso e deve essere eliminato prima del suo rilascio nell'ambiente [1]. Recentemente, Doyle et al. hanno pubblicato una rassegna critica sulla determinazione del cloro totale [4]. Il cloro può essere misurato mediante fluorescenza a raggi X (XRF) con un limite di quantificazione (LOQ) di 4 mg/kg nei prodotti petroliferi e nei loro derivati [5], mediante ICP-OES [4] e anche mediante ICP/MS [6]. I metodi micro-coulometrici sono attualmente le tecniche più ampiamente impiegate per la determinazione del cloro totale, utilizzando i metodi standard ASTM D4929 [7] o NF EN 14077, con un LOQ di circa 1 mg/kg (ppm).



Questi metodi, però, determinano la concentrazione di cloro totale e non identificano specifici composti organoclorurati. Nell'industria petrolifera, la speciazione del cloro è necessaria in quanto questi composti devono essere identificati e quantificati al fine di sviluppare sistemi per catturarli. A nostra conoscenza, non sono disponibili in letteratura metodi di speciazione per il cloro nei prodotti petroliferi.

Generalmente, i composti organici clorurati sono analizzati mediante gascromatografia (GC) e cromatografia liquida (LC) accoppiate alla spettrometria di massa o a rivelatori specifici come il rivelatore a cattura di elettroni (ECD), il rivelatore ad emissione atomica (AED) e la spettrometria di massa al plasma accoppiato induttivamente (ICP/MS). La tecnica GC-ECD manca di specificità e la risposta del rivelatore ECD dipende fortemente dalla molecola organica analizzata [8, 9]. Il clorobenzene, ad esempio, dà una risposta molto bassa all'ECD. Si può anche utilizzare la tecnica GC-AED, ma la rivelazione del cloro non è molto sensibile e la coeluzione degli idrocarburi a concentrazioni molto elevate (3-4 ordini di grandezza in più rispetto ai composti clorurati) compromette la selettività del rivelatore [10]. Malgrado le interferenze spettrali a m/z 35 e il basso potenziale di ionizzazione del cloro, è possibile eseguire una GC-ICP/MS, come dimostrato da Peters et al. [11] per la rivelazione di tre composti (diclorometano, tricloroetano e tricloroetilene) in pentano, con LOD intorno ai 2 mg/L. Non sono però disponibili le configurazioni per GC-ICP/MS.

A causa della complessità dei campioni di prodotti di reforming, contenenti circa 250 specie di idrocarburi, e della concentrazione di cloro pari a poche ppm (o a livello sub-ppm), si devono usare tecniche selettive e sensibili. Un'analisi specifica dei composti può essere effettuata usando la tecnica GC bidimensionale (heart-cutting) [12] o la tecnica GC-MS/MS in modalità MRM (monitoraggio di reazioni multiple) [13]. Queste tecniche, però, possono essere applicate solo a composti target selezionati che sono disponibili come standard e per i quali possono essere determinati il tempo di ritenzione e lo spettro di massa (transizioni MRM). Nella speciazione dei composti organoclorurati, la disponibilità di un metodo di screening (non target) che permetta la rivelazione e la quantificazione di idrocarburi clorurati (alcani e aromatici) in campioni di benzina, nafta o prodotti di reforming a livelli di poche ppm offrirebbe interessanti possibilità per l'industria petrolchimica.

In questa nota applicativa, è descritto l'uso dello spettrometro di massa ad alta risoluzione GC/Q-TOF 7200 Agilent per l'analisi di idrocarburi clorurati nei prodotti di reforming. L'estrazione di ioni in massa accurata è usata per la rivelazione e la quantificazione dei composti target.

PARTE SPERIMENTALE

Campioni: come matrice test è stato usato un campione di prodotti di reforming ottenuto da IFP Energies Nouvelles (Solaize, Francia). Le proprietà di base di questo campione sono elencate nella Tabella 1. Una soluzione stock di 10 idrocarburi clorurati è stata preparata in eptano alla concentrazione di 100 mg/kg (ppm). I composti di riferimento sono elencati nella Tabella 2. È stata anche preparata una soluzione stock diluita in eptano a 10 ppm. Le soluzioni di matrice arricchite a concentrazioni tra 0,5 e 20 ppm (per composto clorurato) sono state preparate arricchendo la matrice test costituita da composti di reforming con la soluzione stock.

Sistema GC/Q-TOF:

Le analisi sono state effettuate sul GC Agilent 7890B dotato di iniettore split/splitless. L'iniezione è stata effettuata usando un ALS Agilent 7693. Il GC è stato accoppiato a uno spettrometro di massa Q-TOF Agilent 7200.

Condizioni analitiche:

0,2 μ L di campione sono stati iniettati in modalità split (1/50) a 250 °C. La separazione è stata effettuata su una colonna HP-PONA da 100 m x 0,25 mm d.i. x 0,5 μ m (19091Z-530). Il gas di trasporto era elio a un flusso costante di 1,5 mL/min. Il forno era programmato da 35 °C (5 min) a 4 °C/min fino a 250 °C (10 min). La transfer line era impostata a 280 °C.

Il sistema Q-TOF 7200 è stato utilizzato in modalità MS usando la ionizzazione a impatto elettronico (EI). La temperatura sorgente era 230°C. La velocità di scansione era di 5 Hz in modalità HR (alta risoluzione) e l'intervallo di massa era compreso tra 50 e 300 amu. Non sono state usate masse di riferimento interne ma lo strumento è stato calibrato per la massa prima di ogni analisi usando la parola chiave (MassCal) nella sequenza.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Il cromatogramma ionico totale ottenuto per l'analisi dello stock di calibrazione diluito (10 ppm) è riportato nella Figura 1. Tenendo conto del volume di iniezione (0,2 µL) e del rapporto di split (1/50), la quantità iniettata corrisponde a 40 pg per composto in colonna. Sono stati facilmente rivelati sette composti. I composti 2, 3 e 4, però, erano mascherati dal picco del solvente eptano. Per i composti rivelati, sono stati ottenuti gli spettri in massa accurata, che sono stati ricercati nella libreria di standard NIST. I cloroalcani dal cloroeptano al clorononano hanno tutti lo ione a m/z 91,031 in comune.

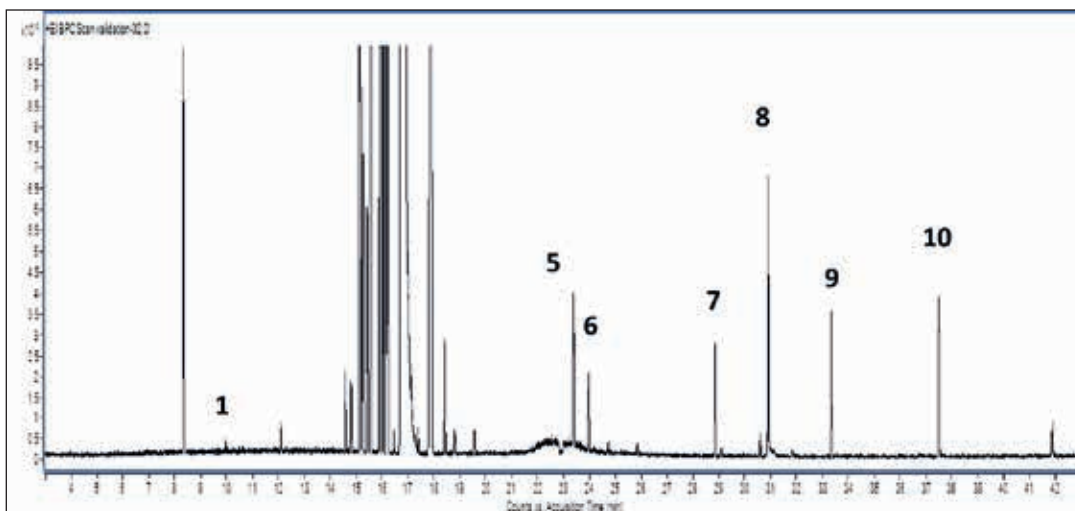


Fig. 1: cromatogramma "Base Peak" dell'analisi di una soluzione test contenenti idrocarburi clorurati in eptano (concentrazione 10 ng/µL, 40 pg in colonna)

Usando l'opzione di generazione della formula, questo ione frammento è stato correttamente identificato come $[C_4H_8Cl]^+$, come illustrato dallo spettro di massa ad alta risoluzione del cloroeptano (composto 7) nella Figura 2. A m/z 93,028 viene rivelato il picco dell'isotopo del cloro. Per questi ioni, l'errore di massa è risultato inferiore a 4 ppm.

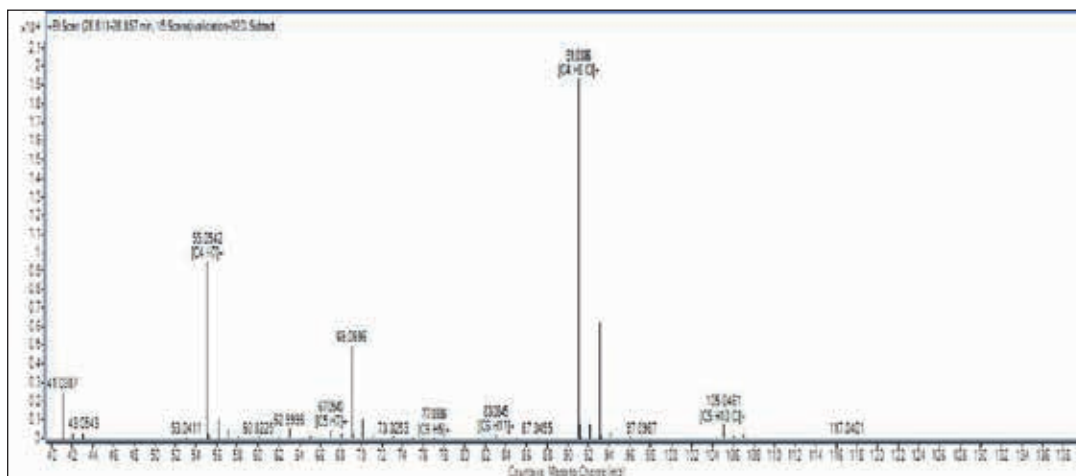


Fig. 2: spettro in massa accurata ad alta risoluzione del picco 7 (1-cloroeptano)

Usando cromatogrammi di ioni estratti in massa accurata, si può ottenere una selettività molto elevata, illustrata nella Figura 3. Nella Figura 3A, sono confrontati i cromatogrammi ionici totali di un campione di prodotto di reforming (in alto) e dello stesso campione di prodotto di reforming arricchito con 1 ppm di cloroalcani (in basso). Questi profili mostrano l'elevata complessità del campione di prodotto di reforming, che contiene principalmente idrocarburi aromatici (toluene, xileni, C3-, C4-, C5-benzene) e paraffine. Se i cromatogrammi ionici sono estratti usando una finestra di $\pm 0,5$ amu, come avviene su strumenti a bassa risoluzione come quelli a singolo quadrupolo o a triplo quadrupolo, i cloroalcani non possono essere rivelati in modo selettivo nel campione arricchito.

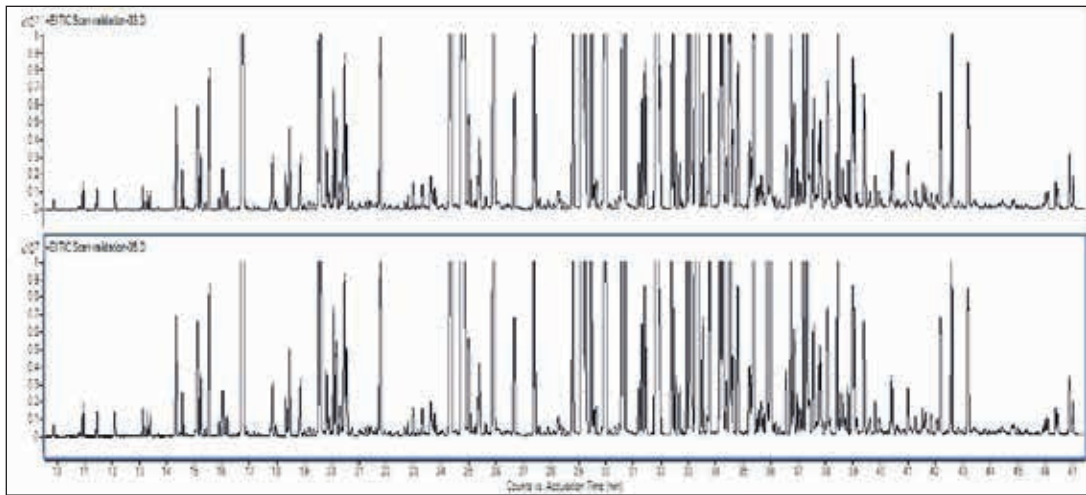


Fig. 3A: confronto del TIC ottenuto per il campione di prodotto di reforming (in alto) e per il campione di prodotto di reforming arricchito con 1 ppm di idrocarburi clorurati (in basso)

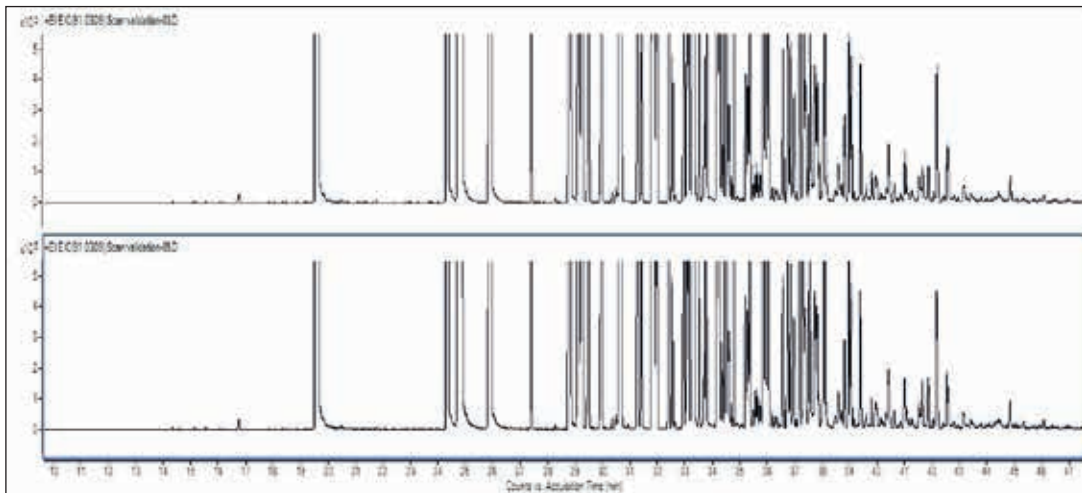


Fig. 3B: confronto dell'EIC ottenuto per il campione di prodotto di reforming (in alto) e per il campione di prodotto di reforming arricchito con 1 ppm di idrocarburi clorurati (in basso). EIC effettuato alla risoluzione di massa unitaria ($91,0309 \pm 0,5$ amu)

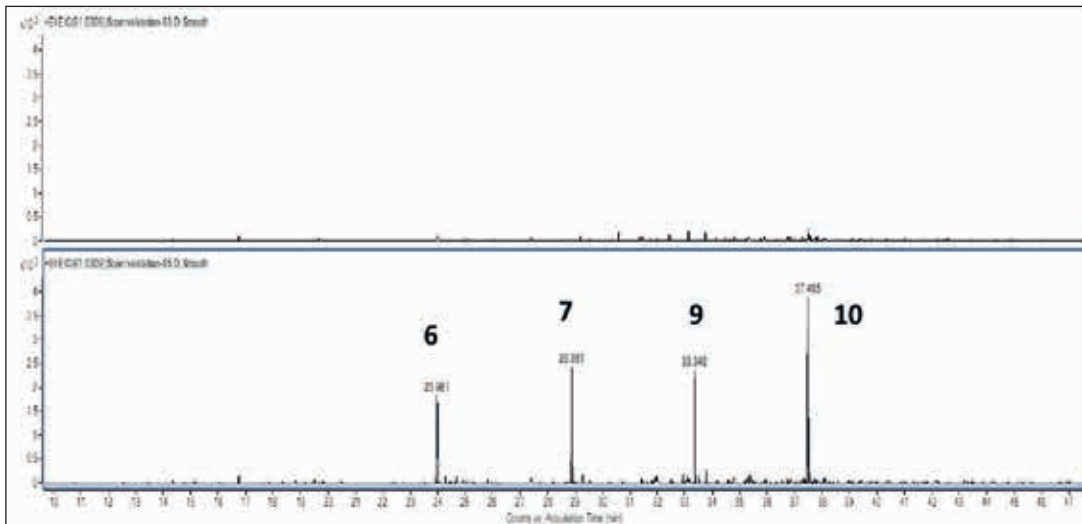


Fig. 3C: confronto dell'EIC ottenuto per il campione di prodotto di reforming (in alto) e per il campione di prodotto di reforming arricchito con 1 ppm di idrocarburi clorurati (in basso). EIC effettuato alla risoluzione di un'unità di massa ($91,0309 \pm 20$ ppm)

Ciò è illustrato nella Figura 3B, che riporta l'EIC a m/z 91,0309 \pm 0,5 amu. Non si osserva alcuna differenza tra il campione (in alto) e il campione arricchito (in basso). I principali picchi rivelati in questi EIC sono gli idrocarburi aromatici che presentano il ben noto ione tropilio a m/z 91 nei loro spettri di massa. Questo frammento corrisponde a $[C_7H_7]^+$ e la massa esatta è 91,0542. I primi 4 picchi corrispondono a toluene (19,5 min), etilbenzene, m- e p-xilene e o-xilene (24-26 min). Questi composti hanno tutti lo ione tropilio come ione più abbondante nei loro spettri di massa e la MS a bassa risoluzione non è in grado di differenziare lo ione tropilio dallo ione $[C_4H_8Cl]^+$. Se gli ioni sono estratti a un'accuratezza di massa di \pm 20 ppm, i composti target possono essere rivelati in modo selettivo, come illustrato nella Figura 3C. Nel campione non arricchito, non sono stati rivelati cloroalcani (cromatogramma in alto), mentre i composti 6, 7, 9 e 10 sono stati rivelati nel campione arricchito.

I segnali EIC in massa accurata per uno standard (10 ppm di composti in eptano, che corrispondono a 40 pg in colonna) e per un campione di matrice arricchito (10 ppm di composti nella matrice) sono confrontati nella Figura 4. Le aree dei picchi sono piuttosto simili, il che indica che nella matrice non si verifica quenching o soppressione ionica. Si notano solo piccole differenze nel tempo di ritenzione e nella larghezza dei picchi, causate dagli effetti matrice sulla cromatografia (effetti del solvente).

Usando questo metodo, tutti i composti clorurati sono stati rivelati a livelli di poche ppm o sub-ppm nella matrice (livelli di poche ppm in colonna). Per sfruttare al massimo la selettività, gli ioni scelti per l'estrazione EIC contenevano tutti cloro (vedere la Tabella 2). Anche se in alcuni casi gli ioni contenenti cloro erano relativamente poco abbondanti nello spettro di un composto, hanno permesso una rivelazione efficace dei composti nella matrice molto complessa. Ciò è illustrato nella Figura 5 per il clorobenzene usando lo ione a 112,007 e nella Figura 6 per il cloruro di benzile usando lo ione a m/z 126,023. I cromatogrammi ionici sono stati estratti nella finestra di \pm 20 ppm di m/z . Queste figure riportano gli spettri di massa in alta risoluzione e l'accuratezza di massa è stata calcolata usando l'opzione di generazione della formula. Il clorobenzene ha mostrato un errore di massa di -3,03 ppm e il cloruro di benzile di -3,17 ppm. Si deve sottolineare che questi errori di massa sono stati ottenuti nella matrice complessa costituita da prodotti di reforming.

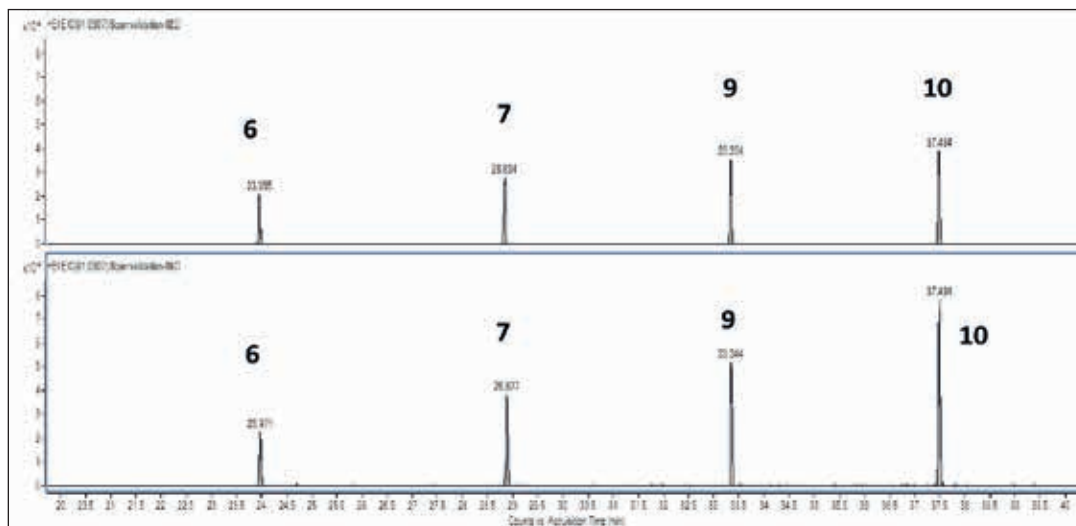
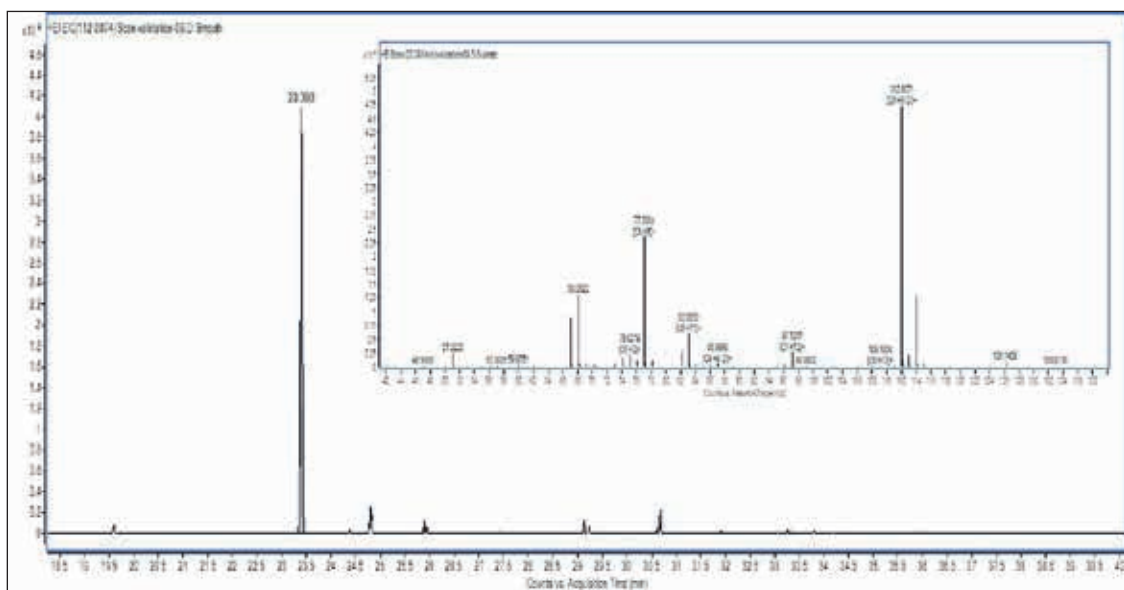


Fig. 4: confronto dell'EIC ottenuto per una soluzione standard 10 ppm (in alto) e per un campione di prodotto di reforming arricchito con 10 ppm di idrocarburi clorurati (in basso). EIC effettuato alla risoluzione di un'unità di massa (91,0309 \pm 20 ppm)



PROPRIETÀ	METODI	VALORI
Densità (g/cm ³)	NF EN ISO 12185	0,8316
Intervallo di ebollizione (°C)	ASTM D2887	82-197
RON	IFPEN 9302	101
Paraffine (% peso)		5,0
Isoparaffine (% peso)		14,7
Nafteni (% peso)		1,1
Aromatici (% peso)		78,4
Olefine (% peso)		0,8
Cloro (mg/kg)	NF EN 14077	<2

Tabella 1

PICCO	TR (MIN)	SOLUTO	FORMULA	PM	MASSA ESATTA	FRAMMENTO
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	clorobenzene	C ₆ H ₅ Cl	112	112,0074	C ₆ H ₅ Cl
6	23,955	1-cloroesano	C ₆ H ₁₃ Cl	120	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
7	28,834	1-cloroeptano	C ₇ H ₁₅ Cl	134	91,0309	C ₄ H ₈ Cl
8	30,921	cloruro di benzile	C ₇ H ₇ Cl	126	126,0231	C ₇ H ₇ Cl
9	33,334	1-cloroottano	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

Tabella 2

CONCLUSIONI

Gli idrocarburi clorurati a concentrazioni sub-ppm possono essere analizzati in campioni di prodotti di reforming usando l'analisi MS ad alta risoluzione GC/Q-TOF. L'elevata selettività offerta dall'estrazione ionica in massa accurata permette di rivelare e quantificare i composti target in questa matrice estremamente complessa. La sensibilità è superiore a 2 pg in colonna, che corrispondono a 0,5 ppm (mg/kg) nella matrice costituita da prodotti di reforming.

BIBLIOGRAFIA

- [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. 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.



Soluzioni per le tue analisi chimiche
Programmi per settore e per applicazioni
www.solutions-to-win.com

The Measure of Confidence



Agilent Technologies

I prodotti Agilent sono utilizzabili unicamente a scopo di ricerca.
Non utilizzabili per procedure diagnostiche.
Le informazioni, descrizioni e specifiche fornite in questa pubblicazione possono variare senza preavviso.

© Agilent Technologies, Inc. 2015
Pubblicato negli Stati Uniti, 26 marzo 2015
5991-5684ITE